

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

87227

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 31.08.70 (P. 142945)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.03.73

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1976

MKP

C04b 41/04

Int. Cl².

C04B 41/04

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Tatabányai Aluminiumkohó, Tatabánya (Węgry)

Sposób zmniejszania korozji tlenkowej kształtek węglowych lub grafitowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób zmniejszania korozji tlenkowej kształtek węglowych lub grafitowych.

W przemyśle chemicznym i metalurgicznym stosuje się znaczną ilość urządzeń wyłożonych wewnętrzną powłoką składającą się z wypalonych kształtek formowanych z pierwiastkowego grafitu lub węgla. Również elektrody stosowane w wannach do elektrolizy stopów i w piecach łukowych wytwarza się z tych pierwiastków. Przede wszystkim właśnie kształtki formowane z pierwiastkowego grafitu i węgla stosuje się do tych celów, z powodu ich korzystnych właściwości fizycznych i chemicznych, jednakże wykazują one tę wadę, że w temperaturze powyżej 600°C w obecności powietrza utleniają się, przy czym oksydacja wraz ze wzrostem temperatury staje się szybsza. Ponieważ nie jest możliwe wykluczenie obecności powietrza w procesach, w których stosuje się kształtki formowane z węgla i grafitu, dochodzi więc do specjalnie szybkiego zużycia grafitu lub węgla na skutek wzrastającej oksydacji.

Znanych jest wiele sposobów zmniejszania korozji tlenkowej kształtek formowanych z grafitu lub węgla, przy czym sposoby te można ująć w dwie większe grupy.

Do grupy pierwszej można zaliczyć sposoby polegające na tym, że bor, a ze związków boru — węglik boru, obniżają oksydację węgla w wysokich temperaturach. W drugiej grupie sposoby polegają na tym, że pory znajdujące się na powierzchni kształtek grafitowych lub węglowych zamyka się przez impregnację żywicami syntetycznymi, skutkiem czego zmniejsza się powierzchnia właściwa.

Również te sposoby, w których do mieszaniny z grafitem lub węglem dodaje się bor lub związek borowy i po homogenizacji formuje się kształtki, a następnie je wypala, należące do pierwszej grupy sposobów wykazują wady, gdyż oporność elektryczna formowanej kształtki wskutek dodatku boru lub związków boru znacznie się podwyższa. Z tego powodu praktycznie nie dochodzi do stosowania tych dodatków w kształtkach formowanych przewodzących prąd, ponadto rozmieszczanie się boru w kształtce formowanej nie jest równomierne, lub na powierzchni porowatej nie wytwarza się całkowicie zamknięta warstwa powłokowa. Ze względu na podane wady, sposoby ten nie są stosowane w praktyce.

Znane są powłoki obniżające korozję tlenkową kształtek, w których wykorzystuje się efekt obecności boru. Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3131089 na powierzchni kształtek grafito-

wych wytwarza się w wysokiej temperaturze powłokę, składającą się z azotku boru i węgliku boru. Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3348929, powłoka taka może składać się ze stopu glinowego oraz węglików, takich jak węglik boru, krzemu, tytanu, cyrkonu, chromu, molibdenu i azotku tytanu, azotku cyrkonu, tlenku borowego i podobnych, przy czym tę powłokę na powierzchnię formowanej kształtki nanosi się za pomocą łuku elektrycznego. Pomijając to, że węgliki i borki metali ciężkich są bardzo drogie, to efekt ich działania hamujący oksydację trwa bardzo krótko. Mianowicie współczynniki rozszerzalności cieplnej kształtki formowanej i powłoki z kompleksów metalicznych różnią się, wskutek czego powłoka podczas eksploatacji pęka i złuszcza się, a w następstwie tego korozja na kształtce grafitowej lub węglowej zachodzi najpierw punktowo, a później również pod powłoką silnie rozszerza się i zachodzi ze wzrastającą szybkością.

Antykorozyjna impregnacja nieorganicznymi boranami jest opisana w austriackim opisie patentowym nr 163031 i nr 164523, a także w szwajcarskim opisie patentowym nr 259597. Nieorganiczne kompleksy boru (boraks lub boran amonowy) wprowadza się do porów kształtek węglowych w niskich stężeniach za pomocą wody zawierającej środek wiążący. W wyniku znowu nie osiąga się tego, aby bor wytworzył na porowatej powierzchni kształtki pełną powłokę, a ponadto przyczepność takich powłok do powierzchni kształtki jest niezadowalająca.

Jako przykład z drugiej grupy sposobów, francuski opis patentowy nr 1245060 podaje sposób, w którym kształtki formowane z węgla impregnuje się za pomocą furanowych pochodnych zawierających fosforany. W sposobie tym skłonność kształtek do oksydacji w pewnym stopniu obniża się, ponieważ wytwarzający się z żywicy syntetycznej tak zwany pirolityczny węgiel zatyka pory na powierzchni kształtki. Osiągnięty rezultat jest nieproporcjonalny do kosztów impregnacji kształtki, a ponadto wywołuje zmianę cech charakteryzujących kształtkę formowaną, takich jak wytrzymałość mechaniczna, przewodność i im podobnych, co nie zawsze jest pożądane.

Celem wynalazku jest podanie sposobu, umożliwiającego za pomocą prostych i ekonomicznych środków obniżenie korozji tlenkowej kształtek formowanych z węgla i grafitu.

W sposobie według wynalazku wykorzystuje się zasadę, że ściankę układu porów na powierzchni kształtki formowanej z grafitu lub węgla powleka się molekularnej grubości warstwą boru in statu nascendi, a równocześnie uszczelnia się tę warstwę węglem pirolitycznym, nie zatykając przy tym porów.

Stwierdzono, że na ścianki wewnętrzne porów nałożona warstwa boru in statu nascendi o molekularnej grubości, związana jest z pierwiastkiem podłoża nie tylko fizycznymi siłami, lecz przy tym w wyniku chemosorpcji tworzy się węglik boru, dzięki czemu powłoka jest silnie związana z podłożem, i że także w przypadku znacznych zmian temperatury dobrze współpracuje ona z pierwiastkiem podłoża. Powstawanie węgliku boru w stosowanej temperaturze 600-800°C jest zupełnie nieoczekiwane, ponieważ temperatura jego powstawania w normalnych warunkach wynosi 1200°C. Wyjaśnienie tego zjawiska polega prawdopodobnie na tym, że zarówno bor in statu nascendi jak i uzyskiwany z rozkładu węgiel pirolityczny są wysoce aktywne, a reakcję przyspieszają także punkty aktywne na porowatej powierzchni. Dzięki równoczesnemu osadzaniu się węgla pirolitycznego, zarówno uszczelnianie powierzchni jak i równomierne rozmieszczenie na wewnętrznych ściankach porów staje się jakościowo lepsze.

Sposób według wynalazku polega na tym, że kształtki impregnuje się środkiem impregnacyjnym otrzymanym przez reakcję trójtlenku boru i/lub kwasu borowego z gliceryną w temperaturze do 290°C, korzystnie 150-250°C, po czym suszy się w temperaturze 250-350°C i następnie ogrzewa w temperaturze 350-1000°C. Kształtki po impregnacji suszy się w ciągu 2-10 godzin.

W sposobie według wynalazku stosuje się środek impregnacyjny wytworzony przez reakcję 10-50% wagowych kwasu borowego i 50-90% wagowych gliceryny lub 10-40% wagowych trójtlenku boru i 60-90% wagowych gliceryny.

W celu realizacji sposobu według wynalazku, kształtkę węglową lub grafitową impregnuje się organicznymi związkami boru, z których łatwo można uwolnić nietrwale związany bor. Warunek ten więc jest przeciwny do znanych i powszechnych sposobów nanoszenia powłok z już wytworzonego węgliku boru, bowiem wiadomo, że węglik boru jest związkiem bardzo trwałym.

Inną zaletą wynalazku jest to, że nie stosuje się specjalnego, dodatkowego rozpuszczalnika, który miałby tylko zadanie wprowadzenia związków boru do wnętrza porów, i właśnie dzięki nie stosowaniu takiego rozpuszczalnika ilość boru w powłoce obliczona w stosunku do jednostki powierzchni podwyższa się znacznie.

Badania przeprowadzone na otrzymanych kształtkach formowanych dowodzą, że nie tylko korozja tlenkowa obniża się o 30-100% (w zależności od stanu materiału i warunków eksploatacji), ale i równocześnie rośnie wytrzymałość kształtek na ściskanie o 60-100%.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Środek impregacyjny wytwarza się następująco: do 75 części wagowych gliceryny w temperaturze 200°C równomiernie mieszając dodaje się z małymi porcjami 25 części wagowych tlenku borowego. Mieszaninę reakcyjną miesza się i ogrzewa dopóty, dopóki w fazie ciekłej dostrzega się obecność stałego tlenku borowego. Następnie odkurzone, suche kształtki grafitowe lub węglowe umieszcza się w zbiorniku impregacyjnym, po czym napełnia się go poprzednio sporządzonym środkiem impregacyjnym tak, aby kształtki formowane były przykryte 8-10 cm warstwą tego środka. Całość ogrzewa się prawie do wrzenia środka impregacyjnego w temperaturze 200-250°C w ciągu 3 godzin, po czym zaimpregnowane kształtki formowane wyjmują się ze zbiornika impregacyjnego i suszy w suszarce w temperaturze 350°C w ciągu 3 godzin. Następnie kształtki formowane wypala się w obojętnej atmosferze, przy czym temperaturę wypalania podwyższa się stopniowo w ciągu 8 godzin od temperatury 900°C do temperatury 1000°C, a w tej końcowej temperaturze kształtki wypala się jeszcze w ciągu następnych 5 godzin.

Przykład II. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, lecz z tą różnicą, że środek impregacyjny wytwarza się z 35 części wagowych kwasu borowego i 65 części wagowych gliceryny.

Przykład III. Odkurzone, suche kształtki formowane z grafitu lub węgla umieszcza się w zbiorniku impregacyjnym i zalewa boranem butylu, stosowanym jako środek impregacyjny, tak aby kształtki formowane były przykryte 10 cm warstwą tego środka. Całość ogrzewa się w ciągu 3 godzin w temperaturze 100-110°C, po czym wyjęte z kąpieli impregacyjnej już zaimpregnowane kształtki formowane suszy się w suszarce do stałej wagi. Następnie kształtki te wypala się w atmosferze gazu obojętnej analogicznie jak w przykładzie I.

Przykład IV. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie III, lecz jako środek impregujący stosuje się boran amylu.

Przykład V. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I i II, lecz z tą różnicą, że po impregnacji nie prowadzi się ani suszenia, ani wypalania kształtek. Po impregnacji kształtki formowane kieruje się wprost do eksploatacji.

Przykład VI. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I i II, lecz z tą różnicą, że wysuszonych po impregnacji kształtek formowanych nie wypala się. Po wysuszeniu kształtki formowane kieruje się wprost do eksploatacji.

Przykład VII. Grafitowe płyty formowane, takie jakie stosuje się przy odlewaniu ze stopów ogniotrwałych cegieł, impreguje się i wypala analogicznie jak w przykładzie I. Elektrody grafitowe stosowane w wannach do rafinacji glinu i anody prasowane stosowane w wannach do elektrolizy glinu impreguje się analogicznie jak w przykładzie V. Elektrody grafitowe i węglowe do pieców łukowych impreguje się analogicznie jak w przykładzie VI.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zmniejszania korozji tlenkowej kształtek węglowych lub grafitowych, zwłaszcza elektrod do ogniw elektrolizy aluminium, ogniw rafineryjnych aluminium i pieców łukowych, grafitowych płyt formierskich do wyrobu cegieł ogniotrwałych, przez impregnację organicznym związkiem boru i następnie suszenie, z n a m i e n n y t y m, że kształtki impreguje się środkiem impregacyjnym otrzymanym przez reakcję trójtlenku boru i/lub kwasu borowego z gliceryną w temperaturze do 290°C, korzystnie 150-250°C, po czym suszy się w temperaturze 250-350°C i następnie ogrzewa się w temperaturze 350-1000°C.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że kształtki po impregnacji suszy się w ciągu 2-10 godzin.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się środek impregacyjny wytworzony przez reakcję 10-50% wagowych kwasu borowego i 50-90% wagowych gliceryny lub 10-40% wagowych trójtlenku boru i 60-90% wagowych gliceryny.