

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE
CO 19³³/20
OPIS PATENTOWY

Nr 31589

Kl. 12n, 39/00

Norddeutsche Chemische Fabrik in Harburg, Hamburg-Harburg

**Sposób wytwarzania normalnych i kwaśnych molibdenianów wapniowców,
np. $\text{CaO} \cdot \text{MoO}_3$, $\text{CaO} \cdot 3\text{MoO}_3$, $\text{CaO} \cdot 4\text{MoO}_3$ itd., w bryłach**

Zgłoszono 14 czerwca 1939

Udzielono 10 marca 1943

Pierwszeństwo: 14 lipca 1938 dla zastrz. 1; 1 listopada 1938 dla zastrz. 2 — 3; 2 listopada 1938 dla zastrz. 4 (Niemcy)

Przy wyrobie specjalnych gatunków stali zawierających molibden stosuje się zamiast żelazo-molibdenu coraz częściej związki kwasu molibdenowego z innymi metalami, zwłaszcza z wapniowcami, np. z wapniem. Molibden zawarty w tych związkach zostaje zredukowany roztopionym żelazem na molibden metaliczny, tworzący stop z żelazem.

Stosowanie tych związków ma w porównaniu ze stosowaniem żelazo-molibdenu duże zalety. Można je wyrabiać znacznie czystsze, zwłaszcza niezawierające węgla; ponadto koszty wytwarzania tych związków są daleko mniejsze niż koszty wytwarzania żelazo-molibdenu. Niedo-

godnością było dotychczas jednak to, że związki kwasu molibdenowego z wapniowcami mogły być wyrabiane tylko w postaci drobnego proszku, a nie w postaci większych brył stałych.

Przy doprowadzaniu tego drobnego proszku do gorącej kąpeli stalowej następuje znaczne rozpylanie, powodujące duże straty drogich związków molibdenowych, wskutek czego zanikały częściowo korzyści, które osiągało się dzięki zastosowaniu go zamiast żelazo-molibdenu.

Próbowano już zwilżać mieszaninę kwasu molibdenowego i kwaśnego węglanu wapnia, papkę stłaczać, otrzymane zaś kształtki suszyć i dodawać do kąpeli.

Z mieszaniny tej powstaje w żarze piecowym molibdenian wapnia. Ponieważ jednak kwas molibdenowy jest lotny na gorąco, część tego kwasu zostaje stracona. Prócz tego zanika stała budowa kształtek wskutek wydzielania się bezwodnika kwasu węglowego. Kształtki rozpadają się, wobec czego wynik nie jest o wiele lepszy niż przy dodawaniu sproszkowanego molibdenianu wapnia.

W odróżnieniu od powyższego wynalazek polega na tym, że jako dodatek do kąpieli stalowej stosuje się związki kwasu molibdenowego z wapniowcami w postaci brył, które nie są lotne na gorąco i nie rozpadają się w żarze piecowym.

Korzyść stosowania ich polega na tym, że zarówno otrzymywanie związków kwasu molibdenowego, jak i dodawanie ich do kąpieli stalowej następuje bez straty tego cennego metalu.

Jak stwierdzono, można takie związki molibdenu z wapniowcami w postaci stałych brył względnie kształtek wyrabiać w sposób następujący.

Z surowca zawierającego molibden wyrabia się w znany sposób kwas molibdenowy, w którym zawartość składników szkodliwych w stali utrzymuje się w granicach dopuszczalnych. Kwas molibdenowy miesza się ściśle z wodorotlenkiem wapniowca, np. z wodorotlenkiem wapnia, w stosunku stechiometrycznym, ewentualnie z dodatkiem małej ilości wody, po czym stłacza się je pod dużym ciśnieniem na odpowiednie kształtki. Kształtki traktuje się w zbiorniku do utwardzania parą sprężoną albo — jeszcze prościej — poddaje się działaniu strumienia pary w odpowiednim zbiorniku. W celu uniknięcia wydzielania się wody z kształtek, co mogłoby w pewnych przypadkach powodować straty molibdenu, stosuje się do tego (najlepiej) przegrzaną parę wodną. Po traktowaniu parą następuje suszenie kształtek.

Przy traktowaniu parą powstaje z me-

chanicznej mieszaniny tych dwóch materiałów związek chemiczny, zachowujący pierwotną postać kształtki i posiadający niezwykle dużą wytrzymałość mechaniczną. Utwardzona kształtka nie rozpada się nawet w wysokich temperaturach kąpieli stalowej. Wykluczona jest więc jakakolwiek strata wskutek rozpylania się.

Szczególna zaleta sposobu polega na tym, że wytwarzanie kształtek nie wymaga stosowania dodatkowego lepiszcza, lecz następuje w wyniku przeprowadzenia mieszaniny mechanicznej dwóch materiałów w związek chemiczny.

Utwardzanie kształtek może być dokonywane także bez traktowania parą, przez zwykłe suszenie. W tym przypadku połączenie chemiczne kwasu molibdenowego i wodorotlenku wapniowca nie jest zupełne. Produkt końcowy posiada z tego powodu mniejszą wytrzymałość mechaniczną.

Całkowite utwardzenie kształtek można jednak osiągnąć także w ten sposób, że po stłaczaniu umieszcza się je na pewien okres czasu w wodzie i w ten sposób dobrze się je zwilża na wskroś. Następnie suszy się kształtki i utwardza przez jednocześnie następujące związanie chemiczne. Zaleta tej odmiany postępowania polega na tym, że mimo pominięcia połączonego z kosztami traktowania parą osiąga się to samo skuteczne działanie.

Najlepiej jest wyrabiać kształtki o jednakowej zawartości molibdenu, np. 2 kg molibdenu w kształtce, w celu ułatwienia późniejszego użycia.

W celu wykonania wynalazku miesza się np. 90 g technicznego kwasu molibdenowego zawierającego 64,4% Mo , co odpowiada 57,96 g Mo , z 45,6 g technicznego 98%-owego wodorotlenku wapnia, co odpowiada 44,69 g $Ca(OH)_2$, i zwilża za pomocą 5 cm³ wody. Po stłoczeniu pod dużym ciśnieniem i dwugodzinnym utwardzaniu kształtki w strumieniu pary, przegrzanej do 170°C, otrzymuje się utwardzoną

kształtkę o wadze 124,73 g, zawierającą 46,46% Mo = 57,95 g Mo .

Sposób może być wykonywany z takim samym wynikiem przy użyciu wodorotlenku baru lub strontu.

Przy podanym w przykładzie stosunku ilościowym kwasu molibdenowego i wodorotlenku wapnia powstaje normalny molibdenian wapnia $CaO.MoO_3$.

Ten molibdenian wapnia posiada bardzo dużą zawartość CaO . Na każde 100 kg molibdenu, dodawanych do kąpeli stalowej, dodaje się do żużla jednocześnie 58 kg CaO . Tak duże ilości CaO nie są pożądane w piecu stalowym, zwłaszcza przy przeprowadzaniu postępowania kwaśnego są one nawet szkodliwe, ponieważ kwaśna wyprawa piecowa zostaje w krótkim czasie zniszczona przez tak duże ilości wapna.

Stwierdzono dalej, że można również według powyższego sposobu przerabiać na kształtki znane molibdeniany wapniowców, np. $CaO.3MoO_3$, $CaO.4MoO_3$, $CaO.8MoO_3$, $CaO.12MoO_3$. Do wyrobu takich kształtek należy tylko odpowiednio zmienić stosunek ilościowy kwasu molibdenowego do wodorotlenku wapnia, przy czym samo wytwarzanie kształtek pozostaje bez zmian.

Przy stosowaniu takich kształtek z kwaśnych molibdenianów wapniowców ilości wapna dodawanego do kąpeli stalowej są znacznie mniejsze i wynoszą one na każde 100 kg molibdenu dodawanego do stali przy użyciu:

$CaO. 3MoO_3$	—	19,4 kg CaO
$CaO. 4MoO_3$	—	14,6 „ CaO
$CaO. 8MoO_3$	—	7,3 „ CaO
$CaO.12MoO_3$	—	4,9 „ CaO .

Wobec tego ilości wapna przy użyciu takich kształtek z kwaśnych molibdenianów zostają zmniejszone tak dalece, że przy przeprowadzaniu procesu nie przeszkadzają ani też nie są szkodliwe.

W celu wytworzenia kwaśnego molib-

denianu wapnia $CaO.3MoO_3$ miesza się ściśle np. 90 g technicznego kwasu molibdenowego, zawierającego 64,4% molibdenu, co odpowiada 57,96 g molibdenu, z 15,2 g technicznego 98 %-owego wodorotlenku wapnia, co odpowiada 14,9 g $Ca(OH)_2$, i zwilża za pomocą 5 cm³ wody. Dalsza obróbka tej mieszaniny w celu wytworzenia kształtek jest taka sama, jak w poprzednim przykładzie.

Jak już wspomniano, przy użyciu kwaśnych molibdenianów ilość wapna dodawanego jednocześnie do żużla jest tak nieznaczna, że nie może oddziaływać na przebieg procesu wytwarzania stali. W tych przypadkach wyjątkowych, w których jakikolwiek dodatek wapna nie jest pożądany, można oddziaływanie wapna na żużel zupełnie wyłączać przez dodawanie do mieszaniny kwasu molibdenowego i wodorotlenku wapnia, przed stłaczaniem jej, takiej ilości krzemionki, aby po redukcji molibdenu z wapna molibdenianu wapnia i tej krzemionki powstał krzemian wapnia, odpowiadający pod względem swego składu dokładnie żużlowi.

To mieszanie krzemionki z molibdenianem wapnia posiada tę zaletę w porównaniu z dodawaniem krzemionki do żużla piecowego osobno, przez co można również wykluczyć zmianę składu żużla, że w chwili topnienia materiałów zawierających molibden powstaje natychmiast żużel o pożądanym składzie, przy czym nie może nastąpić miejscowe nagromadzenie się wapna w żużlu.

Przykład. Gdy np. w żużlu stosunek CaO do SiO_2 wynosi 1 : 2, a kwaśny molibdenian wapnia ma posiadać skład $CaO.3MoO_3$, miesza się 90 g technicznego kwasu molibdenowego, zawierającego 64,4% molibdenu, co odpowiada 57,96 g molibdenu, z 15,2 g technicznego 98-owego wodorotlenku wapnia, co odpowiada 14,9 g $Ca(OH)_2$, i 22,6 g zmielonego piasku kwarcowego, dodając 5 cm³ wody. Dalsze trak-

towanie mieszaniny i wytwarzanie kształtek jest takie same, jak w poprzednim przykładzie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania normalnych molibdenianów wapniowców, np. $\text{CaO} \cdot \text{MoO}_3$, w bryłach, znamienny tym, że kwas molibdenowy miesza się ściśle z wodorotlenkiem wapniowca, ewentualnie z dodatkiem wody, po czym mieszaninę tę stłacza się pod dużym ciśnieniem w formach i otrzymane kształtki suszy lub traktuje parą sprężoną i następnie suszy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do wyrobu kształtek stosuje się

mieszaniny kwasu molibdenowego i wodorotlenku wapniowca tworzące kwaśne molibdeniany wapniowca.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że do mieszaniny służącej do wytwarzania kształtek molibdenianu wapniowca dodaje się przed stłaczaniem jej krzemionki, np. piasku kwarcowego.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1. znamienna tym, że otrzymane kształtki przez zanurzenie w wodzie mocno zwilża i potem dopiero suszy.

Norddeutsche
Chemische Fabrik in Harburg
Zastępca: inż. F. Winnicki
rzecznik patentowy