

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **233828**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **405585**

(22) Data zgłoszenia: **09.10.2013**

(51) Int.Cl.

**B22F 9/14 (2006.01)**

**B22F 9/22 (2006.01)**

**C22B 4/00 (2006.01)**

**C22B 61/00 (2006.01)**

---

(54) **Sposób wytwarzania nanoproszku renu przez termiczny rozkład plazmowy nadrenianu amonu i urządzenie do prowadzenia tego sposobu**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**29.09.2014 BUP 20/14**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**29.11.2019 WUP 11/19**

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT  
METALI NIEŻELAZNYCH, Gliwice, PL  
JANUSZKIEWICZ KRZYSZTOF CHEMTECH,  
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MIECZYŚLAW WOCH, Gliwice, PL  
MARCIN LIS, Gliwice, PL  
DARIUSZ KOŁACZ, Gliwice, PL  
ZBIGNIEW ŚMIESZEK, Gliwice, PL  
MAŁGORZATA KAMIŃSKA, Gliwice, PL  
MARIUSZ STASZEWSKI, Gliwice, PL  
KRZYSZTOF JANUSZKIEWICZ, Warszawa, PL**

---

**PL 233828 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nanoproszku renu przez termiczny rozkład nadrenianu amonu w strumieniu plazmy oraz urządzenie do prowadzenia tego sposobu.

Ren jest drogim metalem, o najwyższej po wolframie temperaturze topnienia (3180°C) i z tego względu stosuje się go jako dodatek stopowy do wysokotopliwych stopów, superstopów, katalizatorów i żarowytrzymałych powłok ochronnych elementów pracujących w ekstremalnych warunkach, głównie silników odrzutowych i raketowych. Wysoka cena renu, na poziomie 10 tys. USD/kg oraz wzrastające zapotrzebowanie przemysłu, głównie chemicznego, lotniczego i kosmicznego na ren, otwiera rynek dla tego metalu w formie proszku i nanoproszku. Z opisu patentowego US 2005/0211018 A1 znany jest sposób wytwarzania mikro- i nanoproszków renu z nadrenianu amonu, oraz znany jest też aparat do tego celu. Synteza plazmowa według wymienionego patentu prowadzona jest w plazmie indukcyjnej, wytwarzanej przy pomocy generatora o częstotliwości radiowej koło 3 MHz. Do palnika plazmowego, umieszczonego na górnej płycie kolumny reakcyjnej, wprowadzane są, równolegle do osi tej kolumny: gaz plazmotwórczy, gaz osłonowy oraz proszek nadrenianu amonu transportowany gazem nośnym. Kolumna reakcyjna zawiera króciec, przez który podawany jest gaz chłodzący. Odbiór produktu reakcji w postaci nanoproszku renu następuje poprzez wysysanie proszku przez układ próżniowy wyposażony w podwójny układ filtrów, cyklon i kolektory proszku. Najgrubsze cząstki proszku osiadają w zbiorniku, na dole kolumny reakcyjnej.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania nanoproszku renu przez termiczny rozkład plazmowy nadrenianu amonu z wykorzystaniem palnika plazmowego łukowego DC, o większej sprawności niż plazmotrony indukcyjne, przy czym proszek nadrenianu amonu o wielkości ziarna poniżej 70  $\mu\text{m}$  podaje się przez podajnik nie równolegle, lecz prostopadle do strumienia plazmy, przez otwór w anodzie palnika lub przez oddzielną dyszę, umieszczoną na zewnątrz, bezpośrednio przy wylocie dyszy palnika. Proces termicznego rozkładu plazmowego nadrenianu amonu prowadzi się w kolumnie reakcyjnej, w atmosferze argonowo-wodorowej zawierającej łącznie co najmniej 48% wodoru pochodzącego z gazu plazmotwórczego, wprowadzanego do kolumny przez pierścienie i pochodzącego z rozkładu nadrenianu amonu. Nanoproszek renu osadza się na osłonie z wypolerowanej blachy stalowej, a następnie zgarnia się po zakończeniu procesu, ochłodzeniu wnętrza kolumny do temperatury poniżej 90°C i wyjęciu osłony, przy pomocy narzędzia, korzystnie pędzla, do szklanych zbiorników.

Palnik plazmowy, umieszczony jest na górnej płycie kolumny reakcyjnej, która posiada kształt walca, korzystnie o średnicy wewnętrznej 250 mm. Ścianki natomiast są podwójne i chłodzone wodą. Wewnętrzne ścianki kolumny wyłożone są, korzystnie na 2/3 długości kolumny, luźno zawieszoną osłoną z wypolerowanej blachy stalowej, na której osadza się większa część skondensowanego z par nanoproszku renu.

Po zakończeniu procesu dekompozycji nadrenianu amonu oraz ochłodzeniu wnętrza kolumny do temperatury < 90°C, osłona jest wyjmowana, a osadzony na niej nanoproszek zgarnia się przy pomocy narzędzia w formie pędzla do szklanych zbiorników z zakręcaną pokrywą. Pozostała z reakcji część nanoproszku osiada na filtrze i w zasobniku pod filtrem, w układzie próżniowym, skąd zdejmuje się ją również do szklanych zbiorników z zakręcaną pokrywą. Otrzymany w procesie nanoproszek renu charakteryzuje się wielkością cząstek w zakresie 30–70 nm, określoną na podstawie pomiarów poszerzenia rentgenowskich linii dyfrakcyjnych. Najgrubsze cząstki proszku wraz z nierozłożonymi cząstkami nadrenianu amonu osiadają w zbiorniku, na dole kolumny reakcyjnej i stanowią materiał do powtórego wykorzystania w procesie plazmowego rozkładu termicznego.

Istotą wynalazku jest także urządzenie do wytwarzania nanoproszku renu przez termiczny rozkład nadrenianu amonu w strumieniu plazmy charakteryzujące się tym, że posiada kolumnę reakcyjną w kształcie walca o podwójnych ściankach chłodzonych wodą, gdzie w górnej płycie kolumny reakcyjnej umieszczony jest palnik plazmowy łukowy DC, a wewnętrzne ścianki kolumny wyłożone są, korzystnie na 2/3 długości, osłoną z wypolerowanej blachy stalowej. Kolumna reakcyjna umocowana jest obejmą w połowie swojej długości, na statywie w sposób ruchomy. Kolumna reakcyjna posiada termoparę umieszczoną prostopadle do osi kolumny. Kolumna reakcyjna posiada co najmniej jeden pierścień, ułożony w płaszczyźnie prostopadłej do osi kolumny, z otworem na pobocznicę skierowanym do góry, połączony z króćcem umożliwiającym doprowadzenie gazu do kolumny w czasie procesu.

Urządzenie posiada jeden lub dwa lub trzy pierścienie.

Kolumna reakcyjna posiada króciec z membranowym zaworem bezpieczeństwa.

Kolumna reakcyjna jest wyposażona w termoparę umieszczoną prostopadłe do osi kolumny, w odległości 60 mm od tej osi, pozwalającą na kontrolę temperatury atmosfery kolumny podczas procesu, aby zapobiec przegrzaniu ścianek wewnętrznych kolumny. Kolumna reakcyjna wyposażona jest także w 1, 2 lub 3 wewnętrzne króćce, w kształcie pierścieni, ułożone w płaszczyźnie prostopadłej do osi kolumny, z otworami na poboczniczy skierowanymi do góry, połączone z króćcami umożliwiającymi doprowadzenie gazu do kolumny w czasie procesu. Korzystnie następuje podłączenie 1, 2 lub 3 sztuk pierścieni. Doprowadzenie dodatkowego gazu, korzystnie wodoru, do wnętrza kolumny ma zasadnicze znaczenie dla wzbogacenia atmosfery redukcyjnej w kolumnie. Kolumna reakcyjna wyposażona jest w króciec z membranowym zaworem bezpieczeństwa, który stanowi zabezpieczenie przed uszkodzeniem kolumny na wypadek nagłego wzrostu ciśnienia w kolumnie. Układ próżniowy zapewnia automatyczne utrzymanie stałego, zadanego ciśnienia w kolumnie w zakresie 0,3–1,1 bara.

Ilość rozłożonego nadrenianu amonu i w efekcie ilość uzyskanego nanoproszku renu zależy w istotny sposób od wielkości ziarna nadrenianu amonu wprowadzanego w strumień plazmy. Korzystna wielkość ziarna nadrenianu amonu wprowadzanego w strumień plazmy powinna mieścić się w zakresie 30–70  $\mu\text{m}$ .

W urządzeniu według wynalazku proces termicznego rozkładu plazmowego nadrenianu amonu w strumieniu plazmy argonowo-wodorowej przebiega w wodorze:

- w temperaturze 365°C następuje rozkład nadrenianu amonu ( $\text{Re}_2\text{O}_7$  sublimuje w 200°C) według reakcji:  $2\text{NH}_4\text{ReO}_4 \rightarrow \text{Re}_2\text{O}_7 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- w temperaturze ok. 500°C obecność wodoru może prowadzić do rozkładu powstałego  $\text{Re}_2\text{O}_7$  według reakcji:  $2\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{ReO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  lub  $\text{Re}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{ReO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- w temperaturze 627°C–827°C termiczna dysocjacja  $\text{NH}_3$  na pierwiastki składowe:  $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$
- w temperaturze 800°C–1000°C może zachodzić rozkład lub dysocjacja  $\text{Re}_2\text{O}_7$  wg reakcji:  $\text{Re}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Re} + 7\text{H}_2\text{O}$  lub  $\text{Re}_2\text{O}_7 \rightarrow 2\text{Re} + 7/2 \text{O}_2$

Powyżej 1000°C w reaktorze występuje mieszanina gazowa wodoru, tlenu i azotu z argonem (z gazu plazmotwórczego) oraz cząstki stałe renu. Uzyskanie czystego nanoproszku renu, bez udziału frakcji tlenkowych wymaga zapewnienia w kolumnie reakcyjnej atmosfery argonowo-wodorowej o udziale wodoru większym lub równym 48% oraz, korzystnie, podciśnienia na poziomie 0,5–0,8 bara.

W urządzeniu według wynalazku reakcje te zachodzą w bardzo krótkim czasie dając w efekcie nanoproszek renu, podczas gdy w procesie konwencjonalnym reakcje te zachodzą w czasie 1–2 godzin, dając w efekcie proszek renu o wielkości cząstek w skali mikrometrów. Reakcje te w urządzeniu według wynalazku wymagają ponadto mniej dodatkowego wodoru niż proces konwencjonalny.

Przedmiot wynalazku został uwidoczniony na rysunku Fig. 1.

#### P r z y k ł a d 1

Dla wytworzenia nanoproszku renu metalicznego według wynalazku stosuje się materiał wyjściowy w postaci handlowego proszku nadrenianu amonu  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  o czystości  $\geq 99,9\%$ . Z tego proszku wydziela się frakcję o uziarnieniu 45  $\mu\text{m}$  wsypuje się do podajnika proszku, połączonego przewodem, którego otwór wylotowy znajduje się wewnątrz kolumny reakcyjnej, bezpośrednio przy wylocie gazu plazmowego. Do kolumny reakcyjnej wykonanej według wynalazku wkłada się osłonę z wypolerowanej blachy stalowej, przylegającą do wewnętrznych ścianek kolumny. Po szczelnym zamknięciu kolumny włącza się układ chłodzenia ścianek i wpuszcza do kolumny gaz obojętny, korzystnie argon, w celu usunięcia powietrza. Wymiany powietrza na gaz obojętny dokonuje się przy włączonym układzie odpompowania kolumny.

Zapala się plazmotron i wprowadza się (przez pierścień z otworami) do kolumny wodór jako gaz redukujący, ustalając jego przepływ na około 30 l/min. Uruchamia się podajnik proszku. Proces dekompozycji prowadzi się stosując zimną plazmę argonowo-wodorową i ustalając dopływ argonu oraz wodoru do palnika plazmowego odpowiednio na ok. 45 l/min i ok. 10 l/min. Proces prowadzi się do czasu opróżnienia podajnika proszku lub do czasu gdy temperatura przy wewnętrznych ściankach kolumny osiągnie 200°C. Otwarcie górnej pokrywy kolumny i otwarcie zbiornika na dole kolumny następuje po zakończeniu procesu, gdy temperatura wewnętrznych ścianek kolumny obniży się do ok. 70°C. Po otwarciu górnej pokrywy kolumny wyjmuje się osłonę z wypolerowanej blachy stalowej i zbiera się do naczynia osadzony na niej nanoproszek renu. Nierozłożony proszek nadrenianu amonu ze zbiornika na dole kolumny zbiera się jako materiał w pełni przydatny do następnego procesu dekompozycji.

### Przykład 2

Urządzenie zawierające kolumnę reakcyjną (5) z blachy stalowej w kształcie walca o średnicy wewnętrznej 250 mm. Ścianki kolumny są podwójne i chłodzone obiegającą wodą. Podłączenie przewodów z wlotem i wylotem wody umożliwiają odpowiednio króćce (6) i (8). Wewnętrzne ścianki kolumny wyłożone są na 2/3 długości kolumny osłoną z wypolerowanej blachy stalowej, na której osadza się większa część skondensowanego z par nanoproszku renu. Kolumna reakcyjna umocowana jest w połowie swojej długości, przy pomocy obejmy, na statywie (11) w sposób ruchomy, umożliwiający jej wychylenie od położenia pionowego do poziomego, oraz zablokowanie (7), co jest istotne przy czyszczeniu kolumny. Kolumna reakcyjna jest wyposażona w termoparę, wprowadzaną przez króciec (9), umieszczoną prostopadle do osi kolumny, w odległości 60 mm od tej osi, pozwalającą na kontrolę temperatury atmosfery kolumny podczas procesu, aby zapobiec przegrzaniu ścianek wewnętrznych kolumny. We wnętrzu kolumny możliwe jest zamocowanie 1, 2 lub 3 pierścieni (13) z rurek, z otworami umożliwiającymi (14) doprowadzenie poprzez króćce (14) dodatkowego gazu do wnętrza kolumny w czasie procesu. Doprowadzenie dodatkowego gazu, korzystnie wodoru, do wnętrza kolumny ma zasadnicze znaczenie dla wzbogacenia atmosfery redukcyjnej w kolumnie.

Kolumna reakcyjna wyposażona jest w króciec z membranowym zaworem bezpieczeństwa (2), który stanowi zabezpieczenie przed uszkodzeniem kolumny na wypadek nagiego wzrostu ciśnienia. Gaz z kolumny wyprowadzany jest przez króciec (10) na układ filtrów zatrzymujących równocześnie nanocząstki pyłu. Układ filtrów połączony jest z układem próżniowym, który zapewnia automatyczne utrzymanie stałego, zadanego ciśnienia w kolumnie w zakresie 0,3–1,1 bara. Manometr sterujący pracą układu próżniowego podłączony jest do króćca (4). Na górnej płycie kolumny reakcyjnej zamocowany jest palnik plazmowy (1) plazmotronu, którego dysza wchodzi do wnętrza kolumny reakcyjnej. Palnik przystosowany jest do zasilania prądem stałym i jest źródłem strugi plazmowej o wysokiej temperaturze. W górnej płycie kolumny znajduje się uszczelniany otwór do wprowadzenia przewodu wprowadzającego proszek z podajnika proszku. Dno kolumny zakończone jest przykręcanym zbiornikiem proszku (12). Wizualną kontrolę strumienia plazmy umożliwia wziernik (3). Kolumna reakcyjna wyposażona jest w króciec z membranowym zaworem bezpieczeństwa (2), który stanowi zabezpieczenie przed uszkodzeniem kolumny na wypadek nagłego wzrostu ciśnienia w kolumnie.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nanoproszku renu przez termiczny rozkład nadrenianu amonu w strumieniu plazmy, **znamienny tym**, że proszek nadrenianu amonu o wielkości ziarna poniżej 70  $\mu\text{m}$  podaje się z podajnika prostopadle do strumienia plazmy, przez otwór w anodzie palnika lub przez oddzielną dyszę, umieszczoną na zewnątrz bezpośrednio przy wylocie dyszy palnika.
2. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces termicznego rozkładu plazmowego nadrenianu amonu prowadzi się w kolumnie reakcyjnej, w atmosferze argonowo-wodorowej zawierającej łącznie co najmniej 48% wodoru pochodzącego z gazu plazmotwórczego, wprowadzanego do kolumny przez pierścienie i pochodzącego z rozkładu nadrenianu amonu.
3. Sposób wg zastrz. 2, **znamienny tym**, że nanoproszek renu osadza się na osłonie z wypolerowanej blachy stalowej, a następnie zgarnia się po zakończeniu procesu, ochłodzeniu wnętrza kolumny do temperatury poniżej 90°C i wyjęciu osłony, przy pomocy narzędzia, korzystnie pędzla, do szklanych zbiorników.
4. Sposób wg zastrz. 3, **znamienny tym**, że wielkość cząstek nanoproszku renu zawiera się w zakresie 30–70 nm.
5. Urządzenie do wytwarzania nanoproszku renu przez termiczny rozkład nadrenianu amonu w strumieniu plazmy, **znamiennie tym**, że posiada kolumnę reakcyjną (5) w kształcie walca o podwójnych ściankach chłodzonych wodą, gdzie w górnej płycie kolumny reakcyjnej (5) umieszczony jest palnik plazmowy (1) łukowy DC, a wewnętrzne ścianki kolumny (5) wyłożone są, korzystnie na 2/3 długości, osłoną z wypolerowanej blachy stalowej.
6. Urządzenie wg zastrz. 5, **znamiennie tym**, że kolumna reakcyjna (5) umocowana jest obejmą w połowie swojej długości, na statywie (11) w sposób ruchomy.
7. Urządzenie wg zastrz. 6, **znamiennie tym**, że kolumna reakcyjna (5) posiada termoparę umieszczoną prostopadle do osi kolumny (5).

8. Urządzenie wg zastrz. 6 lub 7, **znamiennie tym**, że kolumna reakcyjna (5) posiada co najmniej jeden pierścień (13), ułożony w płaszczyźnie prostopadłej do osi kolumny, z otworem na pobocznicę skierowaną do góry, połączony z króćcem (14) umożliwiającym doprowadzenie gazu do kolumny (5) w czasie procesu.
9. Urządzenie wg zastrz. 8, **znamiennie tym**, że posiada jeden lub dwa lub trzy pierścienie (13).
10. Urządzenie wg zastrz. 6 do 8, **znamiennie tym**, że kolumna reakcyjna (5) posiada króciec z membranowym zaworem bezpieczeństwa (2).

Rysunek

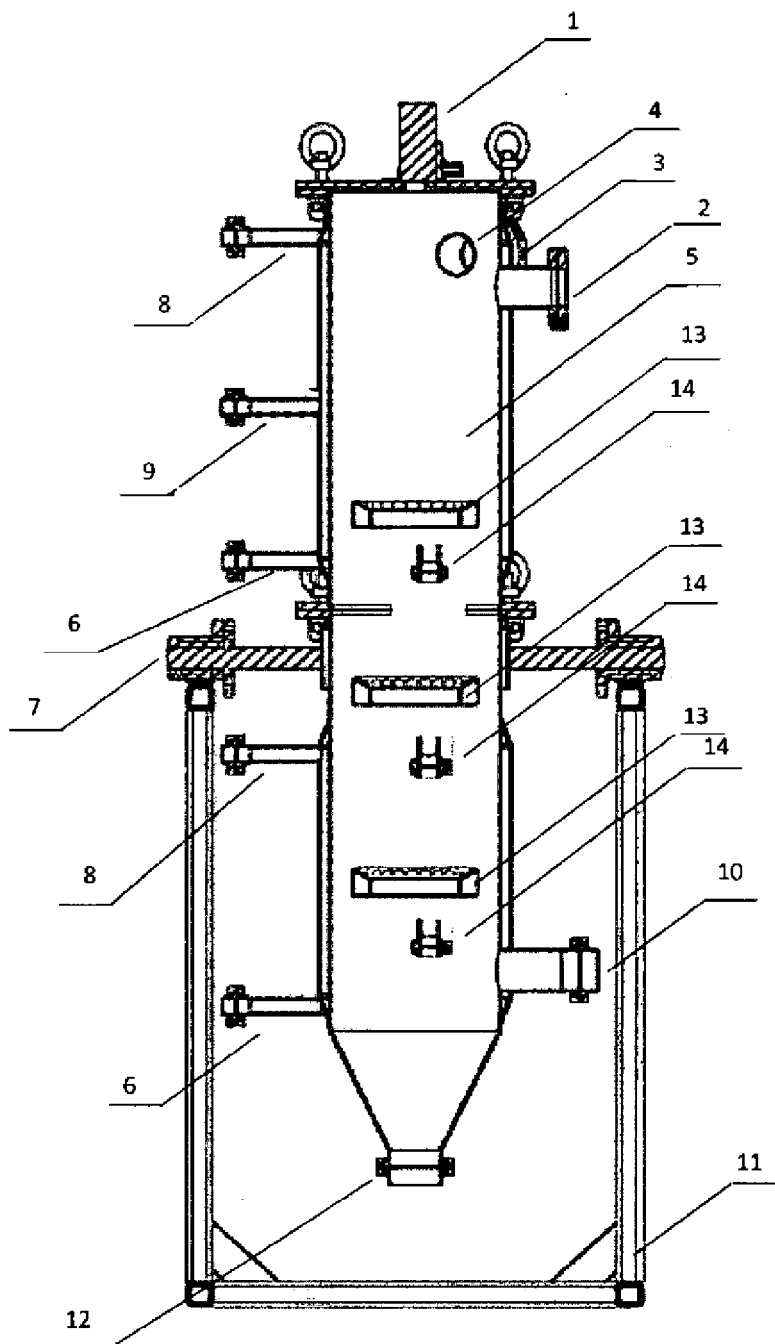


Fig. 1

