

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

145071

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 84 06 12 /P.248165/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 12 17

Opis patentowy opublikowano: 89 01 31

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Republiki Polskiej

Int. Cl.⁴
C23C 22/60

Twórcy wynalazku: Józef Wrzeszcz, Jerzy Wojciechowski, Stanisław Janiak,
Zofia Jaworska-Galas, Zbigniew Wyderka, Józef Buéko,
Leszek Pięta, Józef Stawski, Aleksander Gibas

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Instytut Chemii Organicznej,
Warszawa /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA POWŁOKI OCHRONIAJĄCEJ POWIERZCHNIĘ ELEMENTÓW METALOWYCH PRZED DESTRUKCYJNYM DZIAŁANIEM GAZÓW, ZWŁASZCZA POWIERZCHNIĘ ELEMENTÓW KONSTRUKCYJNYCH URZĄDZEŃ DO KATALITYCZNEGO OCZYSZCZANIA GAZÓW

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania powłoki ochraniającej powierzchnię, elementów metalowych przed destrukcyjnym działaniem gazów, zwłaszcza powierzchnię elementów konstrukcyjnych urządzeń do katalitycznego oczyszczania gazów. Różnego rodzaju gazy przemysłowe i spalinowe, zawierające takie zanieczyszczenia jak węglowodory, związki organiczne, tlenek węgla itp. korzystnie oczyszcza się w sposób katalityczny powodując w podwyższonej temperaturze, w obecności katalizatorów, ich konwersję do wody i dwutlenku węgla.

Urządzenia do oczyszczania posiadają układ doprowadzenia nieoczyszczonych gazów wraz z ewentualnym podgrzewaczem, w którym gazy te ulegają ogrzewaniu do temperatur 270–700°C, po czym kieruje się je do właściwego reaktora. W reaktorze znajdują się katalizatory składające się z metali osadzonych na nośnikach, wobec których zachodzi właściwa przemiana, czyli utlenianie zanieczyszczeń do CO₂ o H₂O. Jakkolwiek znanych jest wiele katalizatorów aktywnych w tych reakcjach, najlepsze wyniki uzyskuje się wobec katalizatorów, którymi są metale z grupy platynowców osadzone na takich nośnikach jak: tlenek glinu, glinokrzemiany, spinyne glinowo-magnezowe, mullit i inne ognioodporne tlenki metali. Gazy te po przejściu przez złożo katalityczne odprowadza się, ewentualnie przez wymiennik ciepły, do atmosfery.

W znanych rozwiązaniach elementy urządzenia do oczyszczania gazów wykonuje się ze stali wysokostopowych kwaso- lub żaroodpornych. Jest to spowodowane tym, że z jednej strony elementy tych urządzeń są narażone na korozję wysokotemperatutową oraz agresywnych mediów takich jak para wodna, CO₂, kwasy organiczne i inne. W przypadku wykonania elementów tych urządzeń ze stali niskostopowych wskutek korozji i erozji wraz ze strumieniem gazów wprowadzono by do złoża katalitycznego tlenki i siarczki żelaza, które gromadząc się w katalizatorze tlenki i siarczki żelaza, które, gromadząc się w katalizatorze przyczyniłyby się do jego szybkiej dezaktywacji.

W przypadku wysokotemperaturowej korozji spowodowanej gazami spalinowymi stosuje się poza odpowiednim doбором stali alkaliczne powłoki ochronne, powłoki z grafitu, szkła wodnego, mleczka cementowego i powłoki metaliczne z glinu lub chromu /Chemische Technologie, Metallurgie, Allgemeines, K. Winnaker, E. Weingartner, C. Hauser Verlag, München, 1953 str. 705/.

Znane są powłoki z emalii uciążliwe do wykonania z uwagi na stosowanie bardzo wysokich temperatur, przy czym powłoki z emalii podobnie jak i powłoki ze szkliwa znane z opisu patentowego PRL nr 124 331 posiadają niską wytrzymałość na szybkie zmiany temperatur.

Powłoki z tlenków i wodorotlenków metali mają słabe powinowactwo do stali niskostopowych, łatwo zarysowują się i ścierają. Z tych powodów słabo przylegające warstwy tlenków i wodorotlenków metali przekształca się w fosforany lub chromiany /opisy patentowe PRL nr 43 593 i 132 924/.

Na przykład w sposobie przedstawionym w opisie patentowym nr 43 593 na powierzchnię metaliczną najpierw nanosi się wodną zawiesinę tlenków i/lub wodorotlenków metali np. magnezu, wapnia, chromu, żelaza, manganu, glinu, wypala w temperaturze 800-1350°C, a następnie wiąże przez poddanie fosfatyzacji i ponowną obróbkę cieplną, uzyskując powłokę ochronną odporną na wysokie temperatury.

Sposoby te jednakże nie mogą być stosowane w przypadku urządzeń do katalitycznego odpalania gazów, gdyż w niedostateczny sposób chronią przed dezaktywacją metale z grupy platynowców będące aktywnymi składnikami katalizatora.

Tak więc, ze względu na słabe powinowactwo tlenków i wodorotlenków metali do powierzchni stali, znane są powłoki glinowe tylko z dodatkami wiążącymi lub natrykiwane plazmowo /Alumina as a Ceramic Material W.H. Gitzen, Alcoa Research Laboratories The Amer. Ceram. Soc., 1970 2. 2416, str. 173-178/.

Niespodziewanie okazało się, że stosowany w sposobie według wynalazku roztwór α - monohydratu wodorotlenku glinu, posiadający cząstki jednorodne pod względem wielkości, obdarzone dodatnim ładunkiem elektrycznym osadza się na kwaśnych centrach znajdujących się na powierzchniach stalowych tworząc zwarty film silnie zaadsorbowanych cząstek wodorotlenku glinu. Po wysuszeniu i kalcynacji w temperaturze 350-750°C film ten przekształca się w częściowo odwodniony tlenek glinu, bardzo silnie związany z powierzchnią metalu. Taki film o wyglądzie szkliwa nie daje się zdzierać ani zarysowywać. Jeżeli filmy takie mają grubość 0,5 - 2 μ m nie odpadają one nawet po wielokrotnym zgięciu i wyprostowaniu elementu stalowego.

Sposób według wynalazku polega na tym, że oczyszczoną powierzchnię elementów metalowych pokrywa się wodnym roztworem α - monohydratu wodorotlenku glinu o stężeniu 1-10%, korzystnie 2-5%, suszy się i praży w temperaturze 350-750°C, korzystnie w temperaturze 370-450°C, otrzymując powłokę ceramiczną o dużej trwałości i przyczepności np. na powierzchni stali niskostopowych.

W porównaniu ze sposobem znanym z opisu patentowego nr 43 593 sposób według wynalazku pozwala więc na wyeliminowanie wypalania fosfatyzującego. Powłokę ochronną można wytworzyć przez jednorazowe lub wielokrotne pokrycie odpowiednio oczyszczonych elementów aparatury. W przypadku wielokrotnego pokrywania elementu stalowego powłokę, po każdorazowym naniesieniu powłoki należy ją wysuszyć i wyprażyć w podwyższonej temperaturze. Elementy aparatury można pokryć przez zanurzenie w wodnym roztworze - monohydratu wodorotlenku glinu, jak również za pomocą pędzla albo metodami natryskowymi.

Sposobem według wynalazku wytwarza się powłoki o grubości 0,1-10 mikronów, korzystnie o grubości 0,5-2 mikronów.

Okazało się, że po wytworzeniu powłoki sposobem według wynalazku, na elementach stalowych powstaje warstwa ceramiczna silnie przylegająca do podłoża, o znacznym stopniu gładkości, odporna na korozję i erozję większości agresywnych składników zawartych w gazach do oczyszczania lub w gazach oczyszczonych. Jak już wspomniano, warstwa ta przy grubości 0,5-2 μ m nie odpada nawet po wielokrotnym zgięciu i wyprostowaniu elementu stalowego. Ponadto stwierdzono, że pokrycie elementów aparatury do katalitycznego dopalania gazów prze-

dłuża żywotność tych elementów podczas długotrwałych eksploatacji, a obniżając migrację żelaza w strumieniu gazów przedłuża okres żywotności katalizatora.

Sposób według wynalazku umożliwia zabezpieczenie wykonanych ze zwykłej stali, między innymi, takich elementów urządzenia do katalitycznego oczyszczania gazów jak kolektory doprowadzające gazy, nagrzewnice, obudowy reaktorów, kołsze katalityczne i inne elementy narażone na działanie gorących gazów.

Niżej podane przykłady ilustrują sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

P r z y k ł a d I. Wykonano wymiennik cieplny ze stali ST3X, składający się z zespołu rur, w którym poszczególne rury oczyszczono detergentami, wymyto wodą, a następnie część rur zanurzono w 4% roztworze alfa-monohydratu wodorotlenku glinu. Wszystkie rury wysuszono ogrzewając 2 godziny w temperaturze 120°C i przez 0,5 godziny wygrzewano w temperaturze 420°C. Wymiennik ten współpracował z podobnym urządzeniem do katalitycznego oczyszczania gazów jak opisane w przykładzie II. Temperatura wymiennika w czasie 200 godzin pracy wahała się od 300–580°C, a przeważnie wynosiła około 410°C. Stwierdzono po tym czasie pracy wymiennika, że nie pokryte powłoką rury uległy tak silnej korozji, że wymiennik wyłączone z dalszej eksploatacji, gdyż produkty korozji /rdza/ po erozyjnym przemieszczeniu do złoża katalizatora na pewno spowodowałyby jego szybką dezaktywację. W czasie tych 200 godzin pracy wymiennika na rurach pokrytych powłoką ochronną nie było widać oznak korozji.

P r z y k ł a d II. W dwu rurach o średnicy 150 mm wykonanych ze stali kotłowej umieszczono po 2,5 kg katalizatora platynowego stosowanego w procesach katalitycznych oczyszczania gazów do pełnego utleniania zanieczyszczeń organicznych. Katalizator w kształcie kul o średnicy 6 mm spoczywał na blasze perforowanej wykonanej również ze stali kotłowej. Jedną z rur, wraz z blachą perforowaną, pokryto powłoką przez natryskanie 3,5% wodnego roztworu alfa-monohydratu wodorotlenku glinu. Przed pokryciem powierzchnię oczyszczano przez piaskowanie. Po naniesieniu powłoki elementy wysuszono, a następnie prażono w temperaturze 450°C. Operację pokrycia, wysuszenia i wyprażenia powtarzano 2 razy. Działanie ochronne powłoki sprawdzono w ten sposób, że przez obie rury przepuszczano w sposób ciągły 40 m³/godzinę powietrza zanieczyszczonego heksanem o stężeniu 8 g/m³. Powietrze przed wprowadzeniem do króćców wlotowych rur ogrzewano do temperatury 400°C. Doświadczenie trwało 840 godzin. Stwierdzono, że po 200 godzinach pracy proces katalitycznego utleniania w obu reaktorach przebiegał prawie identycznie. Heksan reagował z tlenem dając dwutlenek węgla i wodę ze stopniem konwersji powyżej 99,5%. W wyniku tej reakcji temperatura gazu przepływającego przez złożo katalizatora podniosła się od 300°C do 580–590°C. Po następnych 200 godzinach proces katalitycznego dopalania w rurze pokrytej powłoką glinową przebiegał bez zmian, natomiast w rurze bez powłoki zauważono niższy stopień konwersji około 95%, przy czym w gazach odlotowych wyczuwano nieprzyjemną woń świadczącą o niepełnym utlenieniu heksanu. Po następnych 200 godzinach w reaktorze z powłoką glinową proces utleniania heksanu zachodził bez zmian, a w reaktorze nie pokrytym powłoką stopień konwersji heksanu spadł do 83%. Po następnych 240 godzinach proces utleniania w rurze pokrytej powłoką przebiegał bez zmian, natomiast w rurze nie pokrytej powłoką stopień konwersji heksanu obniżył się do 62%, a gazy odlotowe posiadały odrażającą woń niecałkowicie utlenionych węglowodorów. Po schłodzeniu rur dokładne oględziny elementów pokrytych powłoką ochronną wykazały brak widocznych oznak korozji lub erozji. Próbkę katalizatora pobraną z tej rury nie wykazały zmian koloru oraz istotnej zmiany aktywności. Natomiast oględziny elementów nie pokrytych powłoką ochronną w części górnej, a więc narażonej na temperaturę 400 do 600°C wykazały, że stal ta uległa silnej korozji, a częściowo nawet powierzchniowemu zniszczeniu. Katalizator zmienił kolor na jasnobrunatny, a próby aktywności wykazały znaczny jej spadek.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania powłoki z wodorotlenku glinu, ochraniającej powierzchnię elementów metalowych przed destrukcyjnym działaniem gazów, zwłaszcza powierzchnię elementów konstrukcyjnych urządzeń do katalitycznego oczyszczania gazów, z n a m i e n n y t y m, że oczyszczoną powierzchnię elementów metalowych pokrywa się wodnym roztworem α -monohydratu wodorotlenku glinu o stężeniu 1-10%, korzystnie 2-5%, suszy się i praży w temperaturze 350-750°C, korzystnie w temperaturze 370-450°C.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że powierzchnię elementów metalowych pokrywa się kilkakrotnie, przy czym po każdym pokryciu suszy się i praży w temperaturze 350-750°C, korzystnie w temperaturze 370-450°C.