

(19) DANMARK



(12) PATENTSKRIFT

(11) 167691 B1

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4975/89

(51) Int.Cl.5

C 09 K 5/00

(22) Indleveringsdag: 09 okt 1989

B 29 C 35/04

(41) Alm. tilgængelig: 13 apr 1990

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 06 dec 1993

(86) International ansøgning -nr.: -

(30) Prioritet: 12 okt 1988 DE 3834772 01 aug 1989 DE 3925482

(73) Patenthaver: *Metzeler GmbH; Gneisenaustrasse 15; D-8000 Muenchen 50, DE

(72) Opfinder: Michel *Werner; DE

(74) Fuldmægtig: Kontor for Industriel Eneret

(54) Varmebærende væske af smeltet kaliumnitrat, anvendelse af denne ved vulkanisering af gummi samt fremgangsmåde til vulkanisering af profilerede strenge af gummi

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

4975-89

En varmbærende væske i form af en smeltet saltblanding dannes ifølge opfindelsen til opnåelse af lavt smeltepunkt, ringe giftighed og navnlig lav viskositet såfremt saltblandingen består af en blanding af kaliumnitrat og lithiumnitrat samt eventuelt med tilsætning af kalciumnitrat.

Den foreliggende opfindelse angår en varmebærende væske af smeltet kaliumnitrat, anvendelse af denne ved vulkanisering af gummi samt fremgangsmåde til vulkanisering af profilerede strenge af gummi.

5 Produkter der finder anvendelse som varmebærende væsker, fx ved vulkanisering af gummi, må tilfredsstille en række specielle egenskaber som fx:

- 10 a) kemisk stabilitet inden for det valgte tryk- og temperaturområde
- b) gunstige stofegenskaber (lav viskositet, høj varmeledningsevne og høj varmekapacitet)
- c) lavt damptryk
- d) lav fortyknings- og størkningstemperatur
- 15 e) ikke giftige eller ætsende
- f) ikke korroderende
- g) lette at destruere når de er blevet ubrugelige.

En kendt varmebærende væske af en i handelen gående saltblanding består af en ternær blanding af 53 vægt% kaliumnitrat, 40 vægt% natriumnitrit og 7 vægt% natriumnitrat og har smeltepunkt ved 142°C. Det deri tilstedeværende natriumnitrit indebærer imidlertid en række ulemper. Kontakten mellem den smeltede saltblanding og sure stoffer, fx karboxylsyrer fra organisk materiale, fører til dannelse af giftige nitrogenoxider der fordrer særlige forholdsregler til beskyttelse. Ved sammenføring af organiske stoffer med natriumnitrit kan der desuden indtræde småeksplosioner eller endog større eksplosioner. Desuden sker der ved forhøjet temperatur reaktion mellem nitritet og luftens oxygen til dannelse af nitrat, hvilket resulterer i en ændret sammensætning af saltsmelten forbundet med en stigning af smeltepointen og i værste fald og til syvende og sidst til smeltens ubrugelighed. Endelig er destruktionsproblemet af brugte, nitritholdige smelter problematisk på grund af den anseelige toxicitet og fordrer bortskaffelse til særlige deponeringssteder.

Fra tysk patentskrift nr. 30 38 844 kendes der en ternær saltblanding af 44 vægt% kaliumnitrat, 44 vægt% ka-

liumnitrat og 12 vægt% natriumnitrat, en blanding som har det forholdsvis høje smeltepunkt 144°C og har høj viskositet, hvilket i høj grad vanskeliggør tildrypning af smelten på fx gummiprofiler der skal vulkaniseres.

5 Fra britisk patentskrift nr. 992 418 kendes der endvidere en ternær saltblanding af 57,6 vægt% kaliumnitrat, 16,2 vægt% natriumnitrat og 26,2 vægt% litiumnitrat, hvilken blanding siges at have smeltepunktet 127°C . Også i dette tilfælde fremkalder tilsætningen af natriumnitrat en forhøj-
10 et viskositet af smelterne, som kan være en ulempe ved visse processer.

Det er derfor den foreliggende opfindelses formål at tilvejebringe en varmebærende væske eller varmeoverføringsvæske som udmærker sig ved lavt smeltepunkt og navnlig ved
15 lav viskositet, kombineret med ringe giftighed og deraf betinget ufarlig håndtering.

Til løsning af dette formål består den varmebærende væske ifølge opfindelsen af smeltet kaliumnitrat i en mængde på 55-80 vægt% og lithiumnitrat i en mængde på
20 20-45 vægt% samt eventuelt calciumnitrat i en mængde på 0-48 vægt%.

En sådan blanding har i det interessante temperaturomåde for smelten en viskositet på ca. 25 m Pa.s, hvilket skal sammenlignes med en viskositet på ca. 40 m Pa.s for
25 den fra det nævnte britiske patentskrift kendte blanding. Dermed er den foreliggende smelte langt mere tyndtflydende end den kendte og tildryppes ved fx vulkanisering af endeløse gummistrengene langt bedre således at der skal fjernes, afvaskes og på ny oparbejdes langt mindre salt end tilfældet
30 ellers er. Desuden kan der bruges pumper med lavere ydelse til omrøring af smelten end ellers.

Eventuelt kan en tilsætning af kaliumnitrat være hensigtsmæssigt for at nedsætte smeltepunktet endnu mere.

Hensigtsmæssigt anvendes der herved vandfri salte
35 hvorved en i handelen gående kvalitet med teknisk renhed er tilstrækkelig til det tilsigtede anvendelsesformål.

Det er dog i modsætning hertil også muligt at anvende saltene i solvatiseret form, fx som hydrater, når man drager omsorg for at det ved smeltningen som skum fremkomne vand kan fordampe sikkert.

- 5 Fortrinsvis andrager i en saltblanding af kaliumnitrat og lithiumnitrat indholdet af kaliumnitrat 63-73 vægt%, og af lithiumnitrat 27-37 vægt%.

Det eventuelt tilstedeværende indhold af kaliumnitrat kan andrage 0-48 vægt%.

- 10 I en ternær blanding med kaliumnitrat bør indholdet af lithiumnitrat mindst være 7 vægt% og af kaliumnitrat mindst 46 vægt%.

Hermed er smeltning altid mulig med et smp. på under 150°C.

- 15 En ternær blanding af 60 vægt% kaliumnitrat, 22 vægt% lithiumnitrat og 18 vægt% kaliumnitrat har vist sig at være særlig gunstig eftersom den har smeltepunkt ved kun 112°C ved tilstrækkelig lav viskositet.

- 20 Fremstilling af varmeoverføringsvæsker eller varmebærende væsker ifølge opfindelsen er ganske enkel. Blandeprocessen sker som regel ved sammenblanding af de enkelte bestanddele i tør form til en forblanding, efterfulgt af smeltning til en homogen fase. Det er dog også muligt og set fra et procesteknisk synspunkt eventuelt hensigtsmæssigt at
25 sætte de enkelte bestanddele portionsvis uden forudgående sammenblanding til en allerede flydende smelte, i hvilken der derefter indtræder opløsning.

- Foruden deres generelle anvendelse i varme bade eller som varmeoverføringsmiddel anvendes de varmebærende væsker
30 ifølge opfindelsen navnlig ved vulkanisering af gummi, hvorved endeløse strenge af gummiprofiler føres gennem en som regel til 180-260°C opvarmet saltsmelte og derved vulkaniseres.

- Opfindelsen angår følgelig en fremgangsmåde til
35 vulkanisering af profilerede strenge af gummi, hvorved gummiprofilerne kontinuert ledes gennem en saltsmelte og herefter vulkaniseres, hvilken fremgangsmåde er egen-

dommelig ved de følgende fremgangsmådetrin:

a) de profilerede strenge ledes gennem en salt-smelte af kaliumnitrat med et indhold af lithiumnitrat og en viskositet på ca. 25 mPa s,

5 b) saltsmelten opvarmes til en temperatur på mellem 180° og 260°C.

De varmebærende væsker ifølge opfindelsen udmærker sig herved navnlig ved deres høje stabilitet, der viser sig ved at de kan bruges i lang tid, ved deres forholdsvis lave
10 giftighed og den sikre håndtering deraf, forbundet med den uproblematisk destruktion ved fx fornyet oparbejdning af eventuelle rester. Det er herved væsentligt at smelten også har lavt damptryk således at der ved temperaturer inden for anvendelsesområdet, altså under 250°C, praktisk talt ikke
15 sker nogen fordampning.

En fordel ved disse varmebærende væsker, som er betinget af deres lave smeltepunkter, er en besparelse på investeringsomkostningerne og driftsomkostningerne, da der til opnåelse af den flydende tilstand kun behøves lavere omkost-
20 ninger til isolering eller nedsat behov for varmeenergi. Navnlig er det lettere end ellers at holde varmeoverføringsvæsken flydende også under stilstandsperioder, da størknede masser på grund af den hæmmede konvektion kun kan smeltes på ny med stort tidsforbrug. Derudover fører størkningen og den
25 fornyede smeltning på grund af de dermed forbundne rumfangsændringer til forskydnings- og trykspændinger i beholdervæggene, der dermed udsættes for forhøjet risiko for brud. Også i denne henseende udviser de varmebærende væsker således fordele.

30 De følgende eksempler belyser nærmere særligt fordelagtige saltblandinger.

Eksempel 1

35 I en tromleblander tørblendes der syv portioner på hver 27 kg litiumnitrat og 73 kg kaliumnitrat og de indføres i et elektrisk opvarmet kar hvor de smeltes til en klar smelte.

I denne smelte vulkaniseres der i løbet af nogle måneder gummiprofiler ved en temperatur på 200-250°C. Efter udtrædning af de endeløse gummistrengene fra smelten afvaskes vedhængende saltrester ved hjælp af vand. Vaskeopløsningerne opkoncentreres ved afdampning af vandet til opnåelse af en saltsmelte, og den pumpes tilbage til varmekarret. Ved afkøling af badet udskiller der sig fra 165°C krystaller af kaliumnitrat og ved 145°C størkner smelten.

10 Eksempel 2

På den i eksempel 1 beskrevne måde blandes 32 vægt% litiumnitrat og 68 vægt% kaliumnitrat med hinanden og smeltes. Ved afkøling af smelten udskiller der sig krystaller fra 140°C og ved 133°C indtræder der størkning. Denne smelte udmærker sig ved en ca. 20% længere holdetid i de til vulkanisering af gummi anvendte bade.

Eksempel 3

20 -----

15 15 vægt% litiumnitrat, 27 vægt% kalciumnitrat og 58 vægt% kaliumnitrat sammenblandes og smeltes. Ved afkøling til 110°C danner der sig en underafkølet højviskos smelte der krystalliserer efter nogen tids forløb. Blandingens smp. 25 ligger ved 123-125°C.

Eksempel 4

30 En smelte af 22 vægt% litiumnitrat, 60 vægt% kaliumnitrat og 18 vægt% kalciumnitrat udgør efter afkøling til 100°C endnu en klar, viskos væske. Denne underafkølede smelte krystalliserer efter nogen tids forløb med en varig temperatur på 107°C. Ved opvarmning til 112°C smelter denne finkrystallinske masse på ny til en smelte.

35

Især den sidstnævnte blanding kan holde sig flydende med forholdsvis lavt energiforbrug under produktionspauser, fx gennem en weekend, og kan derefter ved genoptagelse af

produktionen opvarmes til den nødvendige temperatur til vulkanisering uden at der opstår nogen som helst problemer.

Alt i alt er der beskrevet et binært og et ternært system hvis smeltepunkter er langt lavere end smeltepunkterne af enkeltsaltene, for hvis vedkommende smeltepunktet af kaliumnitrat er 337°C , af litiumnitrat 251°C og af calciumnitrat 561°C . Denne egenskab hos blandingerne at de yderligere har lav viskositet af smelterne letter afdrypningen fra det vulkaniserede gummi og medfører dermed en forhøjelse af produktionshastigheden på grund af den forbedrede varmeovergang og nedsætter behovet for vaskevand.

P A T E N T K R A V

1. Varmebærende væske bestående af smeltet kaliumnitrat i en mængde på 55-80 vægt% og lithiumnitrat i en mængde på 20-45 vægt% samt eventuelt calciumnitrat i en mængde på 0-48 vægt%.

2. Varmebærende salt ifølge krav 1, kendet tegnet ved anvendelsen af vandfrie salte.

3. Varmebærende væske ifølge krav 1, kendet tegnet ved, at indholdet af kaliumnitrat andrager 63-73 vægt%.

4. Varmebærende salt ifølge krav 1, kendet tegnet ved, at indholdet af lithiumnitrat andrager 27-37 vægt%.

5. Varmebærende væske ifølge krav 2, kendet tegnet ved, at indholdet af kaliumnitrat andrager mindst 40 vægt%.

6. Varmebærende væske ifølge et eller flere af kravene 2-5, kendet tegnet ved, at den udgøres af en ternær blanding af 60 vægt% kaliumnitrat, 22 vægt% lithiumnitrat og 18 vægt% calciumnitrat.

7. Anvendelse af den varmbærende væske ifølge et eller flere af kravene 1-6 ved vulkanisering af gummi.

8. Fremgangsmåde til vulkanisering af profilerede strenge af gummi ifølge krav 7, hvorved gummiprofilerne kontinuert ledes gennem en saltsmelte og herefter

vulkaniseres, k e n d e t e g n e t ved de følgende fremgangsmådetrin:

a) de profilerede strenge ledes gennem en saltsmelte af kaliumnitrat med et indhold af lithiumnitrat
5 og en viskositet på ca. 25 mPa x s,

b) saltsmelten opvarmes til en temperatur på mellem 180° og 260°C.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at de profilerede strenge ledes gennem en saltsmelte med et smeltepunkt på mindre end
10 150°C.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 8 eller 9, k e n d e t e g n e t ved, at de profilerede strenge ledes gennem en saltsmelte med en viskositet på ca. 25 mPa x
15 s.

11. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at de profilerede strenge ledes gennem en saltsmelte, hvilken saltsmelte har et indhold af kaliumnitrat på 55-80 vægt%, især 63-73 vægt%.

20 12. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at de profilerede strenge ledes gennem en saltsmelte, hvilken saltsmelte har et indhold af lithiumnitrat på 20-45 vægt%, fortrinsvis 27-37 vægt%.

13. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at de profilerede strenge ledes gennem en saltsmelte, hvilken saltsmelte yderligere indeholder calciumnitrat.

14. Fremgangsmåde ifølge krav 13, k e n d e t e g n e t ved, at indholdet af calciumnitrat andrager
30 0-48 vægt%.

15. Fremgangsmåde ifølge krav 8 og 13, k e n d e t e g n e t ved, at de profilerede strenge ledes gennem en saltsmelte, hvilken saltsmelte består af 60 vægt% kaliumnitrat, 22 vægt% lithiumnitrat og 18 vægt% calciumnitrat.
35

16. Fremgangsmåde ifølge krav 15, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter de følgende yderligere trin:

c) afkøling af saltsmelten til 100°C til opnåelse af en klar viskøs væske,

d) udkrystallisering af den afkølede smelte ved en konstant temperatur på 107°C ,

5 e) opvarmning til 112°C , hvorved den finkrystallinske masse påny smelter til en klar smelte, som kan anvendes til videre vulkanisering.

17. Fremgangsmåde ifølge krav 8, kendet
tegnets ved, at den omfatter de følgende yderligere
10 re begyndelsestrin:

f) blanding af de enkelte bestanddele af saltet i tør form, til opnåelse af en forblanding,

g) smeltning af denne forblanding til dannelse af en homogen fase.

15 18. Fremgangsmåde ifølge krav 8, kendet
tegnets ved, at den omfatter det følgende yderligere
re begyndelsestrin:

h) tilsætning af de enkelte bestanddele til en allerede flydende smelte, i hvilken de opløses.