

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

289 511

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1996 - 3677

(22) Přihlášeno: 13.12.1996

(30) Právo přednosti:
24.01.1996 DE 1996/19602486

(40) Zveřejněno: 17.03.1999
(Věstník č. 3/1999)

(47) Uděleno: 10.12.2001

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13.02.2002
(Věstník č. 2/2002)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C 22 B 1/244

C 21 C 1/08

C 22 C 33/08

(73) Majitel patentu:

ELKEM ASA, Oslo, NO;

(72) Původce vynálezu:

Lutz Stephan, Titz, DE;

(74) Zástupce:

Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název vynálezu:

Brikety s obsahem křemíku a způsob jejich výroby

(57) Anotace:

Brikety s obsahem křemíku jako přísada při metalurgických postupech obsahující hmotnostně, vztaženo na sušinu, 1 až 10 % lepenkové vláknité hmoty, 5 až 40 % hydraulického cementu, 0 až 20 % částic kovu a/nebo kovové slitiny a jako zbytek do 100 % křemík obsahující zbytky po výrobě organochlorsilanů, zejména trichlorsilanů a tetrachlorsilanů. Přísada je zvláště vhodná pro úpravu kvality litiny vyráběné v kuplovně, přičemž se využívá špatně recyklovatelného odpadu obsahujícího křemík.

CZ 289511 B6

Brikety s obsahem křemíku a způsob jejich výrobyOblast vynálezu

5

Vynález se týká přísad, obsahujících křemík, pro tavné metalurgické postupy při výrobě železa a týká se hlavně úpravy zbytků s obsahem křemíku do formy briket a má význam z hlediska ekonomického i ochrany okolí jako výchozí bod ve vztahu k odstranění a použití těchto zbylých produktů s obsahem křemíku, které vznikají při výrobě organosilanů přímou reakcí práškového křemíku s methylchloridem za přítomnosti katalyzátorů na bázi mědi.

10

Dosavadní stav techniky

15

Při výrobě organosilanů tzv. „přímou reakcí“, kdy křemík reaguje s methylchloridem, se s výhodou předpřipraví tzv. kontaktní hmota z práškového křemíku a částeczek mědi, a ta pak reaguje s organohalogenidem. Opotřebovaná kontaktní hmota se hromadí ve formě zbytku, obsahujícího křemík, a navíc kromě křemíku a mědi obsahuje další prvky, jako je hliník a železo. Pokud se chlorsilany, zvláště pak tri- a tetrachlorsilany připravují reakcí rozemletého nebo rozdrčeného křemíku nebo ferrosilicia s plynným chlórem nebo plynným chlorovodíkem, hromadí se nečistoty, obsažené ve výchozím materiálu s obsahem křemíku, tedy hlavně železo a vápník, v reakčním zbytku, obsahujícím křemík. Zbytky obsahující křemík vznikají také při pochodech, kdy se v metalurgii používá křemík, jako je tomu například u prachu na filtru, který se získá při drcení nebo semílání křemíku, kdy zbytky velikosti malých částeczek s obsahem železa zbývají jako prach.

20

25

Výše uvedené zbytky, obsahující křemík a i případně další látky, se dají jen velmi nákladným způsobem zpracovávat se zřetelem na zpětné získání cenných složek, a zpravidla se ponejvíce hromadí bez užitku na skládkách.

30

Britský patentový spis 0 287 934 A 2 o názvu „Deactivation of spent silicon powder“ se právě týká skladování zbytků s obsahem křemíku, které vznikají při výrobě chlorsilanů přímou syntézou či reakcí. Při řešení problému těchto zbytků, které ve styku s vodou reagují prudce a exotermně, je navrhováno stlačit takové zbytky s obsahem křemíku do formy tablet obsahujících velké množství organického pojiva. Prvým úkolem takového organického pojiva, hlavně ligninu, je postarat se o dostatečnou mechanickou pevnost tablet, takže nedojde k jejich lámání při další práci s nimi a při přepravě, dalším úkolem je pak krýt reaktivní částčky a chránit je před vlhkostí. S ohledem na snížení možnosti rozlomení mají být tyto částčky menší než 2 cm. Obvykle se připraví lisováním nebo aglomerováním směsi, jež vznikla smícháním zbytků s obsahem křemíku, pojiva s výhodou vody. Tlakovou peletizaci lze provést obvyklým lisem, postupem podobným tabletování, válcováním, v mlýně na tabletování či použitím šnekového vytlačování, peletizaci aglomerováním lze provádět aglomerováním v rotačním bubnu, míchačce s přepážkami či v hnětači. Posléze se takto připravené tablety suší při 250 °C.

35

40

45

Patentový spis WO 94/31831 se týká struskotvorných briket pro tavicí pece, s výhodou pro kuplovny. Tyto brikety sestávají však z prachu nebo z písku, s výhodou z prachu obsahujícího oxid křemičitý nebo z písku, které se mísí a zvlhčují. Sulfidové odpadní louhy se přidávají jako plnidlo a směs se kompaktuje pod tlakem. Tyto brikety tedy sestávají hlavně z oxidu křemičitého na rozdíl od briket podle vynálezu, které obsahují hlavně křemíkové zbytky, tedy materiál obsahující elementární křemík. Proto také se brikety podle spisu WO 94/31831 se používají jako struskotvorný materiál na rozdíl od briket podle vynálezu, které se používají jako křemík pro legování železa zpracovávaného v kuplovně.

50

Podstata vynálezu

- 5 Brikety s obsahem křemíku jako přísada při metalurgických postupech, spočívají podle vynálezu v tom, že vztaženo na sušinu obsahují hmotnostně 1 až 10 % lepenkové vláknité hmoty, 5 až 40 % hydraulického cementu, 0 až 20 % částic kovu a/nebo kovové slitiny a jako zbytek do 100 % křemík obsahující zbytky po výrobě organochlorsilanů, zejména trichlorsilanů a tetrachlorsilanů.
- 10 Dochází tedy k ekonomickému využití zbytků po výrobě organochlorsilanů, zejména trichlorsilanů a tetrachlorsilanů se zřetelem na ochranu životního prostředí, přičemž jsou tyto zbytky po vhodné úpravě technicky využitelné. Zvláště jsou vhodné jako přísada dodávající křemík ve výrobě železa nebo ocele s obsahem křemíku, především v výrobě litiny v kuplovnách.
- 15 Při výrobě litiny v kuplovnách se používají další přísady k úpravě kvality železa. Tyto legovací přísady se přidávají do tavicí pece nebo do roztavené litiny po odpichu. Typickým příkladem takové přísady je křemík. Obvykle se přidává v podobě ferrosilicia do roztaveného železa. Ferrosilicium je však nákladný materiál.
- 20 Jako další prvky k přidání do náplně pece lze uvést měď, chrom a mangan, které se přidávají hlavně ve formě odpadu či sběru mědi, ferrochromu nebo ferromanganu.
- Se zřetelem na ekonomické faktory a ochranu prostředí záleží technické řešení tohoto problému v zajištění přísady k použití v tavicí peci využitím řečených zbytků, obsahujících křemík.
- 25 Při předběžném řešení tohoto problému je třeba vzít v úvahu některé parametry:
- Zbytky, obsahující křemík, se mají použít ve formě briket, aniž by prášily a aniž by byly poškozovány vlhkostí, na které lze využít obecně techniku peletizování podle britského patentového spisu 0 287 934 A2 s využitím pojiva. Na druhé straně a se zřetelem na vysoké teploty v peci se nemá použít pojivo, jež by umožnilo briketám, aby se rozkládaly již v průběhu jejich vnášení do tavné dávky, jak to lze předpokládat v případě organických pojiv dle britského patentového spisu 0 287 934 A2. Místo toho brikety podle vynálezu mají dosáhnout nejspodnějších částí dávky aniž by pukly a bez rozkladu, čímž zajistí vhodný operativní postup v peci. Dle toho má být výhodné
- 30 slisování podílů do formy briket, dostatečně stálých se zřetelem na jejich tepelný a mechanický rozklad.
- Vše výše uvedené lze vysvětlit takto. Dávka, jež se má účastnit na tavné, se přidá do horní části kuplovn. Rozhodující vliv na kvalitu litiny je dán různými přísadami, které se s výhodou
- 40 vmíchávají do vsázky s tím, že postup se realizuje například vážením všech jednotlivých jednotek vsázky. Jinak se přísady mohou vnášet následně jako vrstvy do nejvyšší části náplně vsázky. Horké plyny, které vznikají během tavení, stoupají povrchem kuplovn a přehřívají náplň v horní části pece, odkud unikají jako odpadní plyn. Pokud se použijí například výlisky ve formě briket jako přísada se zřetelem na úpravu kvality litiny s tím, že tyto výlisky sestávají částečně ze
- 45 zbytků obsahujících křemík, pak se takové brikety nemají rozkládat dříve, než dosáhnou oblast tavení. Jinak lze očekávat dále uvedené nevýhody. Pokud se brikety rozkládají příliš brzy, pak se z nich uvolňují částičky křemíku ve formě malých částíček, takže část obsaženého křemíku uniká spolu s odpadními plyny a pro další postup tavení je tak ztracena. Je třeba se dále obávat, že se ještě jiný podíl může uvolnit, ale neunikne, čímž tento velmi jemný materiál sníží propust-
- 50 nost plynu v náplni, čímž se ruší rovnoměrný průtok plynu směrem vzhůru náplní, což nakonec vede k nerovnoměrnému přehřívání náplně, jež se má vytavit se zřetelem na celý průřez peci.
- Za předpokladu, že se použijí jako přísada pro výrobu železa brikety, obsahující křemík, je pochopitelné, že se přidávají další látky a zvláště složky slitiny, které jsou nutné k dosažení
- 55 plánované tavby železa nebo oceli přímou přísadou briket během briketovacího postupu, takže

brikety posléze představují jediný zdroj přísady směsi, čímž je přidávání dalších různých přísad zbytečné.

Podle tohoto vynálezu se dosahuje výše zmíněného technického účinku použitím briket obsahujících zbytky s obsahem křemíku, které, vyjádřeno v sušině hmoty, jsou složeny z 1 až 10 % hmotnostních lepenky, 5 až 40 % hmotnostních hydraulického cementu, 0 až 20 % hmotnostních částeczek kovu nebo slitin kovů, přičemž zbytek tvoří podíly s obsahem křemíku.

Podle výhodných řešení obsahují brikety používané jako přísada do železa v kuplovnách s výhodou 2 až 5 % hmotnostních lepenkových vláken, a 10 až 30 % hmotnostních hydraulického cementu, s výhodou Portlandského, ačkoliv se může použít jakýkoli jiný cement, například na bázi hlinitanu vápenatého.

Podle tohoto vynálezu brikety mohou obsahovat další podíly slitiny, jako jsou kovové částecčky mědi a/nebo slitin, jako je ferrosilicium, ferrochrom, ferromangan a pokud je to třeba, i další podíly slitiny.

S překvapením se ukázalo, že podíl lepenkových vláken se projeví na dobré pevnosti výlisku briket, i když cement nebyl dosud tuhý, takže s briketami lze pracovat a použít je k předpokládanému účelu bezprostředně po tvarování.

Podle tohoto vynálezu se příprava briket uskuteční smícháním složek, nejprve zvlhčením vodou, potom tvarováním vzniklé vlhké hmoty použitím lisování podle některého ze známých postupů, přičemž výhodným postupem je briketování vytlačováním. Míchání složek se může provádět nejprve za sucha s následným přidáním vody, nebo lze míchání uskutečnit přímo za přítomnosti vody. Celkový podíl vody se zřetelem na sušinu hmoty směsi činí 5 až 20 % hmotnostních. Má se za to, že použitý materiál ze zbytků, obsahujících křemík, obvykle obsahuje již sám vodu. Příklady obsahu vody ve zbytcích s obsahem křemíku jsou uvedeny v následující tabulce 1, viz dále.

S překvapením bylo zjištěno, že množství křemíku v litině, vyrobené s briketami podle tohoto vynálezu má stejně dobrý vliv z hlediska výtěžků za předpokladu přítomnosti křemíku v rozsahu 85 % hmotnostních, jako je tomu v případě kusového ferrosilicia místo briket. To znamená, že zde se není třeba obávat vypuzení nebo ztráty původně přítomných malých částeczek materiálu povahy křemíku spolu s odpadními plyny, a to je důsledek včlenění částeczek s obsahem křemíku do vláken lepenky a cementu, které jsou v briketách.

Příklady provedení vynálezu

Brikety s obsahem zbytků s křemíkem, lepenkových vláken, portlandského cementu a vody se vyrobí použitím hydraulického lisu. Použitý tlak: 100 MPa, teplota při lisování: teplota místnosti, briketová kokila má průměr 50 mm a výšku 20 mm. Před lisováním se různé složky výtečně promíchají použitím laboratorní míchačky (Typ R02, Eirich, SRN).

Pevnost takto získaných briket se měří za teploty místnosti bezprostředně po výrobě a pak znovu po vyhřátí briket na 1000 °C v redukčním prostředí.

Různá složení briket a pevnost za nízké i vysoké teploty jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Pokus č.	1	2	3	4	5	6	7
Zbytek s obsahem křemíku (sušina), % hmotn.	77	57	72	69,5	67	69,5	69,5
Původní obsah vody ve zbytku s obsahem křemíku, % hmotn.	11,2	11,2	11,2	17,7	17,7	15	8,7
Ferrosilicium, malé částčky, % hmotn.	–	–	–	–	–	–	10
Pojivo, vlákna lepenky, % hmotn.	3	3	3	3	3	3	3
Portlandský cement, % hmotn.	20	40	25	27,5	30	27,5	27,5
Původní pevnost, MPa	18,1	32,5	11,2	9,9	10,8	20,8	16,2
po zahřátí na 1000 °C	15,6	10,4	4,4	4,4	4,4	10,5	7,7

- 5 Jak je to patrné z tabulky 1, mají testované brikety vynikající počáteční pevnost a dobrou hodnotu této veličiny po vyhřátí na 1000 °C. Během testování při praktickém postupu se brikety nerozkládaly během doby, kdy je bylo možno pozorovat v horní části náplně kuplovný.

- 10 Při pohledu na tabulku 1 je zde pouze jeden pokus, týkající se přidání další složky při míchání (pokus č.7). Aniž bychom jakkoli omezovali rozsah tohoto vynálezu, kdy kterýkoli jiný kov či slitina se může vmíchat do briket se zřetelem na úpravu či zlepšení kvality litiny nebo jakéhokoli jiného druhu železa či oceli, může sloužit uvedený příklad jako doklad dalších výhod podle tohoto vynálezu, kdy se mohou přidávat další příměsi do briket, což pak ovlivňuje situaci natolik, že přidávání jiných zdrojů takových příměsí je zbytečné. Navíc pak největší výhodou tohoto
15 vynálezu je to, že se využijí levně zbytky s obsahem křemíku, které až dosud zůstávaly nevyužity a musely být skladovány nákladným způsobem jako zbytečný odpad.

Průmyslová využitelnost

- 20 Využití zbytků po výrobě organochlorsilanů, zejména trichlorsilanů a tetrachlorsilanů pro výrobu briket s obsahem křemíku jako přísady k úpravě kvality železa přidávané do tavicí pece nebo do roztavené litiny po odpichu.

25

PATENTOVÉ NÁROKY

30

1. Brikety s obsahem křemíku jako přísada při metalurgických postupech, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že, vztaženo na sušinu, obsahují hmotnostně 1 až 10 % lepenkové vláknité hmoty, 5 až 40 % hydraulického cementu, 0 až 20 % částic kovu a/nebo kovové slitiny a jako zbytek do 100 % křemík obsahující zbytky po výrobě organochlorsilanů, zejména trichlorsilanů a tetra-
35 chlorsilanů.

40

2. Brikety podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že, vztaženo na sušinu, obsahují hmotnostně 2 až 5 % lepenkové vláknité hmoty a 10 až 30 % hydraulického cementu, 0 až 20 % částic kovu a/nebo kovové slitiny a do 100 % křemík obsahující zbytky po výrobě organochlorsilanů, zejména trichlorsilanů a tetrachlorsilanů.

3. Brikety podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že jako částice kovu a/nebo kovové slitiny obsahují měď a/nebo ferrosilicium a/nebo ferrochrom a/nebo ferromangan.

45

4. Brikety podle nároků 1 až 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že mají průměr příčného řezu 50 mm a výšku 20 mm.

5. Způsob výroby briket podle nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že se složky smíchají a buď současně, nebo následně se přidá voda, a ze směsi se tvarují brikety lisováním, s výhodou vytlačováním.

5

6. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že se voda přidává v hmotnostním množství 5 až 20 % se zřetelem na sušinu zpracovávané směsi.

7. Použití briket podle nároků 1 až 4 jako přísady při výrobě litiny v kuplovně.

10

15

Konec dokumentu
