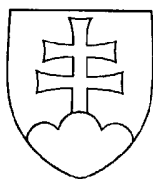


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: **3347-91**
(22) Dátum podania: **05.11.1991**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **90 14092**
(32) Dátum priority: **05.11.1990**
(33) Krajina priority: **FR**
(40) Dátum zverejnenia: **13.05.1992**
(45) Dátum zverejnenia udelenia
vo Vestníku: **14.08.2000**
(86) Číslo PCT:

(11) Číslo dokumentu:

280 853

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C 21C 7/064

C 21C 7/076

(73) Majiteľ patentu: Pechiney Electrometallurgie, Courbevoie, FR;

(72) Pôvodca vynálezu: Galvin Paul Henri, Ing., Le Fayet, FR;

(74) Zástupca: Bezák Marián, Ing., Bratislava, SK;

(54) Názov vynálezu: **Prostriedok na odsírenie liatin alebo kvapalných ocelí a spôsob jeho výroby**

(57) Anotácia:

Prostriedok na odsírenie liatiny alebo kvapalných ocelí na báze častíc horčíka, opatrených povlakom organického materiálu a práškoveho žiaruvzdorného materiálu, v ktorom sa ako organický materiál použije materiál na báze nasýtených alifatických kyselín alebo ich esterov, pevných pri teplote miestnosti. Je tiež opísaný spôsob výroby tohto prostriedku, pri ktorom sa najprv častice činidla na odsírenie opatria povlakom organickej látky na báze esteru a potom sa materiál opatrí povlakom práškoveho žiaruvzdorného materiálu.

Oblasť techniky

Vynález sa týka prostriedku na odsírenie liatin alebo kvapalných ocelí na báze povlečených častíc horčička a spôsobu výroby tohto prostriedku.

Doterajší stav techniky

Použitie práškoveho horčička na odsírenie liatin a ocelí je dobre známe. Ale vzhľadom na zvýšené napätie pár pri teplote kúpeľa so zliatinami alebo s kvapalnou oceľou vznikajú pri použití horčička ťažkosti, pokusy o prekonanie týchto ťažkostí spočívali hlavne v povliekaní častíc horčička, ktorých priemer je zvyčajne nižší ako 2 mm, vrstvou jemne práškových anorganických látok s časticami, ktorých priemer je zvyčajne nižší ako 150 μm .

Aby bolo možné zlepšiť príľnavosť častíc minerálnej látky na častice horčička, navrhovali sa rôzne postupy. Napríklad je možné zlepšiť túto príľnavosť pri použití organických spojív, čím je možné čiastočne prekonať uvedené problémy.

Podľa francúzskeho patentového spisu č. 2 331 618 (Aikoh) sa najprv horčička opatrí povlakom organického spojiva a potom sa pridá prášková anorganická látka, čím sa získajú ako výsledný produkt častice horčička, opatrené povlakom organickej látky a na tejto vrstve organickej látky opatrenej ďalšou vrstvou anorganického materiálu, ktorý prilipne k časticiam horčička prostredníctvom tejto organickej vrstvy.

Z organických látok, ktoré sú v uvedenom patentovom spise používané na uvedený účel, je možné uviesť napríklad škrob, dextrín, melasu, niektoré cukry, karboxymetylcelulózu, fenolové živice, živice na báze močoviny, melamínové živice, živice na báze furánu, epoxidové živice, polyesterové živice, smolu a decht.

V európskom patentovom spise č. 292 205 sa opisuje podobný spôsob povliekania, pri ktorom sa najprv horčička opatrí prvou vrstvou hydrofóbného materiálu a potom druhou vrstvou, ktorá je tvorená časticovým žiaruvzdorným materiálom. Uvedené hydrofóbné látky sú organické látky, najmä kvapalné alifatické alebo aromatické oleje s nízkou viskozitou pri teplote 25 °C alebo tuhé pri teplote miestnosti, ale kvapalné pri trochu vyšších teplotách, ide napríklad o vosky alebo parafín.

Žiaruvzdorné anorganické materiály, používané na uvedený účel, sú zvyčajne oxidy kovov, zmesi týchto oxidov alebo ich komplexy; ide napríklad o oxid horečnatý, hlinitý, kremičitý, titaničitý, vermikulit, ďalej môže ísť o rôzne fluoridy alebo rôzne formy uhlíka.

Prostriedky na odsírenie na báze povliekaných častíc horčička, získané pri použití uvedených organických látok však napriek tomu majú určité nevýhody. Predovšetkým nie sú celkom nepriepustné pre vodu, takže pri styku s vodou alebo s vodnými parami môže dôjsť k vývoju vodíka. Tento vývoj vodíka predstavuje značné riziko, ktorého je nutné sa vyvarovať.

Okrem toho môže i mierne zvýšenie teploty vyvolať mäknutie organického materiálu, čím môže dôjsť k porušeniu žiaruvzdorného povlaku na časticiach horčička. Tým dochádza k riziku zlepšovania a zhlukovania týchto častíc, čo má opäť za následok ťažkosti a nepravidelnosti pri privádzaní činidla kvôli odsíreniu do skvapalneného kovu. K takémuto nežiadúcemu a nepredpokladateľnému vzostupu teploty môže dôjsť napríklad pri skladovaní uvedeného materiálu v blízkosti pecí alebo pri ich vystavení slnečným lúčom.

Bolo by preto žiaduce nájsť organickú látku, ktorá by bola dostatočne odolná proti teplotným zmenám a súčasne by bolo jej použitie ľahké a zaistilo by dokonalú ochranu proti pôsobeniu vody.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu je prostriedok na odsírenie liatin alebo kvapalných ocelí na báze častíc horčička, opatrených povlakom organického materiálu a práškoveho žiaruvzdorného materiálu, ktorého podstata spočíva v tom, že sa ako organický materiál použije materiál na báze nasýtených alifatických kyselín alebo ich esterov, pevných pri teplote miestnosti. Výhodne majú organické materiály na báze nasýtených alifatických kyselín alebo ich estery teplotu topenia vyššiu ako 60 °C. Výhodne sa organický materiál na báze esterov volí z triesterov glycerolu alebo ich zmesí. Organický materiál na báze esterov sa hlavne výhodne volí z množiny zahŕňajúcej hydrogenovaný ricínový olej, hydrogenovaný slnečnicový olej, trihydroxystearát glycerolu a tristearát glycerolu a kyseliny stearové. Ako žiaruvzdorný materiál obsahuje prostriedok podľa vynálezu výhodne karbid vápnika, uhličitan vápenatý, oxid vápenatý alebo podobný anorganický materiál, výhodne rôzne formy uhlíka alebo zmesi uvedených látok. Ako práškový žiaruvzdorný materiál prostriedok podľa vynálezu tiež výhodne obsahuje práškovú trosku, roztavenú elektrickým prúdom a obsahujúcu 54 až 60 hmotn. % CaO, 3 až 7 hmotn. % MgO, 24 až 30 hmotn. % SiO₂ a 9 až 13 hmotn. % Al₂O₃. Výhodne prostriedok podľa vynálezu obsahuje žiaruvzdorný materiál, ktorý bol predbežne opatrený povlakom organickej látky. Častice horčička majú výhodne priemer častíc nižší ako 2 mm a práškový žiaruvzdorný materiál má priemer častíc nižší ako 80 μm . Prostriedok podľa vynálezu výhodne obsahuje 0,5 až 1,5 hmotnostného dielu organického materiálu na báze esteru na 1 až 5 hmotnostných dielov práškoveho žiaruvzdorného materiálu, pričom celkový materiál povlaku tvorí 2 až 25 hmotn. %, vzťahujúc na hmotnosť prítomného horčička.

Predmetom vynálezu je rovnako spôsob výroby uvedeného prostriedku na odsírenie liatin alebo kvapalných ocelí na báze horčička, ktorého podstata spočíva v tom, že sa najprv častice činidla na odsírenie opatria povlakom organického materiálu na báze esterov a potom sa získaný materiál opatrí povlakom práškoveho žiaruvzdorného materiálu.

Zvyčajne sa používajú kyseliny alebo estery, ktoré sú v pevnom stave pri nižších teplotách, výhodne pri teplotách nižších ako 60 a obzvlášť nižších ako 80 °C, teplota topenia týchto látok zvyčajne neprevyšuje teplotu 110 °C a topenie je okamžité, bez prechodnej fázy mäknutia.

Bežne používanými esterami sú triestery glycerolu alebo ich zmesi, hlavne nasýtené triestery, ktoré je možné získať hydrogenáciou ricínového oleja, v podstate často ide o trihydroxystearát glycerolu. Použiť je možné tiež hydrogenovaný slnečnicový olej, tristearát glycerolu a tiež kyselinu stearovú.

Uvedené látky majú vyššiu molekulovú hmotnosť, počet uhlíkových atómov je zvyčajne 16 alebo vyšší pre jednotlivé kyseliny a 51 alebo vyšší pre ich estery.

Pevné produkty podľa vynálezu sú tvorené časticami horčička s povlakom, ktorý je stály pri vyšších teplotách, častice je možné opatriť povlakom bez toho, aby bolo potrebné vykonať akúkoľvek chemickú premenu východiskových látok pri výrobe povlaku. Týmto povlakom, ktorý je celkom stály, je možné zlepšiť skladovanie častíc horčička za menej vhodných okolností, napríklad v blízkosti pecí a

lebo na slnku bez toho, aby pritom prišlo k zhoršeniu rozviteľnosti takto upravených častíc horčička.

Estery používané podľa vynálezu tvoria zvyčajne väčšiu časť alebo výhodne všetok organický materiál, použitý na tvorbu povlaku na časticách horčička. Tento organický materiál však môže obsahovať ešte ďalšie organické látky, hlavne nepremeniteľné zvyšky východiskových produktov na výrobu uvedených esterov. Obzvlášť vhodné sú povlaky na časticách horčička, ktoré značne priľievajú tiež vzhľadom na to, že ich kyslosť nie je nulová, je však slabá a veľmi povrchovo umožňuje reakciu s časticami horčička. Napríklad hydrogenovaný ricínový olej má kyselinové číslo 4 (ide o počet mg KOH, ktoré sú potrebné na neutralizáciu 1 g produktu), teplota topenia je 86 °C.

Ako žiaruvzdorný materiál pre vonkajší povlak je možné využiť akékoľvek netaviteľné oxidy kovov alebo iné práškové žiaruvzdorné látky, ktoré sú v odbore známe, napríklad karbid vápnika, uhličitán vápenatý, oxid vápenatý a ďalšie anorganické látky, napríklad rôzne typy a formy uhlíka.

V prípade, že žiaruvzdorný materiál je citlivý na pôsobenie vody, ako je to v prípade karbidu vápnika, je výhodné ešte vopred povliekať tento žiaruvzdorný materiál organickou látkou, výhodne niektorou s uvedených látok pred nasenením na častice horčička.

Rovnako sa preukázalo, že je obzvlášť výhodný pri povliekaní častíc horčička, už opatrených povlakom esteru podľa vynálezu, ako žiaruvzdorný materiál troska vo forme malých častíc s následným zložením v percentách hmotnostných:

CaO	54 až 60
MgO	3 až 7
SiO ₂	24 až 30
Al ₂ O ₃	9 až 13.

Použitie trosky vo forme prášku s uvedeným zložením po roztavení elektrickým prúdom poskytuje nasledujúce výhody:

- pri teplote roztavených zliatin alebo ocelí dochádza k termodynamickej rovnováhe s horčikom, s ktorým troska v podstate nereaguje, čím sa bráni parazitnej spotrebe horčička,

- v prípade, že je troska vo forme častíc, získaná odlievaním, dochádza po roztavení a odlíatí k alotropickej premenne v priebehu chladenia, čím sa troska prirodzene mení na jemný prášok so stredným priemerom častíc približne 40 μm,

- tepelná vodivosť trosky je približne 0,5 Wm⁻¹K⁻¹, to znamená podstatne nižšia ako tepelná vodivosť zvyčajne používaných oxidov za tých istých podmienok, čo spôsobuje spomalenie účinku horčička, ktorého reakcia je zvyčajne príliš rýchla, a tým i príliš prudká.

Častice horčička majú zvyčajne priemer nižší ako 2 mm, zvyčajne v rozmedzí 300 až 800 μm, časti práškoveho žiaruvzdorného materiálu majú zvyčajne priemer častíc v rozmedzí 0 až 80 μm.

Zvyčajne sa používa 0,5 až 1,5 hmotnostných dielov esteru podľa vynálezu, napríklad hydrogenovaného ricínového oleja na 5 hmotnostných dielov žiaruvzdorného materiálu, výhodne sa použije 1 hmotnostný diel esteru na 5 hmotnostných dielov ochranného povlaku trosky. Podiel obalových materiálov a činidla, použitého na odsírenie je 2 až 25 % hmotnostných.

Prostriedok na odsírenie na báze povlečených častíc horčička podľa vynálezu je možné miešať s ďalšími prostriedkami, používanými na odsírenie, hlavne s karbidom vápnika alebo je možné na miešanie použiť zmes na báze karbidu vápnika, napríklad zmes s obsahom uhličitanu vá-

penatého, karbidu vápnika a niektoré formy uhlíka a prípadne je ako ďalšiu zložku možné použiť hydroxid vápenatý. Prostriedok podľa vynálezu je možné miešať tiež s inými materiálmi.

Prostriedok na odsírenie podľa vynálezu je možné získať nasledujúcim spôsobom:

Do vyhrievaného miešacieho zariadenia sa súčasne pridávajú častice horčička a ester podľa vynálezu v pevnom stave tak, že sa najprv získajú častice, rovnomerne povlečené esterom. Potom sa do miešacieho zariadenia privádza žiaruvzdorný materiál, čím sa získajú častice, opatrené napríklad povlakom trosky, ktoré sa z miešacieho zariadenia odvádzajú a potom sa chladia.

Prostriedok podľa vynálezu je teda inertný proti pôsobeniu vody a vlhkosti, pri styku s vodou nedochádza k vývoju vodíka. Okrem toho nedochádza k zhukovaniu častíc tohto prostriedku ani za nepriaznivých skladovacích podmienok. Prostriedok podľa vynálezu teda znamená technický pokrok.

Praktické uskutočnenie vynálezu bude osvetlené nasledujúcimi príkladmi.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Opísaným spôsobom boli pripravené rôzne prostriedky na odsírenie na báze horčička, hydrogenovaného ricínového oleja a trosky v práškovej forme s priemerom častíc v rozmedzí 0 až 80 μm.

Tieto prostriedky boli privádzané v množstve 0,1 % do kvapalnej liatiny na jej odsírenie pri teplote liatiny 1350 °C a obsahu síry v liatine 0,05 %. V nasledujúcej tabuľke sú uvedené parametre postupu a získané výsledky.

Produkt č.	Horčik granulometria (μm)	%	Hydrogenovaný ricínový olej (%)	Prášková troska (%)	Výsledný obsah síry (%)
1	300 - 800	97	0,5	2,5	0,01
2	250 - 800	80	3	17	0,008
3	250 - 630	71	4	25	0,007

Všetky uvedené produkty boli odolné proti pôsobeniu vody, po ponorení do vody s pH 7 nebolo možné pozorovať žiaden vývoj vodíka, výsledok bol potvrdený po 2 hodinách ponorenia do vody.

Bolo možné tiež pozorovať, že účinok na spomalenie reakcie horčička stúpa s množstvom žiaruvzdorného produktu a do určitej hranice zlepšuje kvalitu získanej liatiny.

Kvôli porovnaniu boli do vody ponorené bežne používané častice horčička, opatrené zvyčajným povlakom. Častice boli rovnako ponorené na 2 hodiny.

V prípade častíc podľa príkladu 1 európskeho patentového spisu č. 292 205 bolo ponorených 25 g častíc do vody s pH 7 pri teplote 19 °C, bolo možné pozorovať vývoj 50 ml vodíka za hodinu.

Podobný vývoj vodíka bolo možné za tých istých podmienok pozorovať tiež pri použití častíc horčička, opatrených povlakom fenolovej živice a oxidu horečnatého podľa francúzskeho patentového spisu č. 2 331 618.

Príklad 2

Bol pripravený prostriedok na odsírenie, ktorý obsahoval 20 % prostriedku č. 1 z príkladu 1 a 80 % práškovej zmesi s nasledujúcim zložením v % hmotnostných:

práškový karbid vápnika so stredným priemerom častíc nižším ako 100 μm 80,
práškový uhličitán vápenatý so stredným

priemerom častíc pod 100 μm 17,
sadze 3.

Tento prostriedok bol privádzaný do tej istej kvapalnej liatiny ako v príklade 1 v množstve 0,25 %. Konečný obsah síry v liatine bol 0,012 %.

Príklad 3

Uvedeným spôsobom bola pripravená zmes na báze horčíka, hydrogenovaného ricínového oleja a mikronizovaného karbidu vápnika s nasledujúcim zložením v % hmotnostných:

horčík so stredným priemerom častíc
300 až 800 μm 80,
hydrogenovaný ricínový olej 3,
karbid vápnika so stredným priemerom
častíc pod 100 μm 17.

Tento produkt podľa vynálezu je obzvlášť vhodný na použitie v zmesi s práškovým karbidom vápnika. Prostriedok zaisťuje veľkú bezpečnosť pri skladovaní v teplom prostredí, na druhej strane je však citlivý na pôsobenie vody vzhľadom na prítomnosť karbidu vápnika na svojom povrchu.

Tento prostriedok bol privádzaný do tej istej kvapalnej liatiny ako v príklade 1 v rovnakom množstve 0,1 %. Výsledný obsah síry v liatine bol 0,005 %.

Uvedenú nevýhodu je možné prekonať tým spôsobom, že sa častice karbidu vápnika opatria povlakom 1 % hydrogenovaného ricínového oleja, vzťahujúc na hmotnosť karbidu vápnika pred pridaním karbidu vápnika do miešacieho zariadenia s obsahom povlečených častíc horčíka. Týmto spôsobom nedôjde k nepriaznivému ovplyvneniu vlastností pri skladovaní v teplom prostredí.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Prostriedok na odsírenie liatin alebo kvapalných ocelí na báze častíc horčíka, opatrených povlakom organického materiálu a práškoveho žiaruvzdorného materiálu, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že sa ako organický materiál použije materiál na báze nasýtených alifatických kyselín alebo ich esterov, pevných pri teplote miestnosti.

2. Prostriedok podľa nároku 1, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že organické materiály na báze nasýtených alifatických kyselín alebo ich estery majú teplotu topenia vyššiu ako 60 °C.

3. Prostriedok podľa nároku 1 alebo 2, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že sa organický materiál na báze esterov volí z triesterov glycerolu alebo ich zmesí.

4. Prostriedok podľa nárokov 1 až 3, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že sa organický materiál na báze esterov volí zo skupiny hydrogenovaného ricínového oleja, hydrogenovaného slnečnicového oleja, trihydroxystearátu glycerolu, tristearátu glycerolu a kyseliny stearovej.

5. Prostriedok podľa nárokov 1 až 4, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že ako žiaruvzdorný materiál obsahuje práškové činidlo na odsírenie, napríklad karbid vápnika, uhličitan vápenatý, oxid vápnika alebo iný anorganický materiál, napríklad rôzne formy uhlíka alebo zmesi týchto látok.

6. Prostriedok podľa nárokov 1 až 4, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že sa ako práškový žiaruvzdorný materiál použije prášková troska, roztavená elektrickým prúdom, s nasledujúcim hmotnostným zložením:

CaO 54 až 60 %
MgO 3 až 7 %
SiO₂ 24 až 30 %

Al₂O₃ 9 až 13 %.

7. Prostriedok podľa nárokov 5 alebo 6, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že sa použije žiaruvzdorný produkt, vopred opatrený povlakom organickej látky.

8. Prostriedok podľa nároku 1 až 7, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že častice horčíka majú priemer častíc pod 2 mm a práškový žiaruvzdorný materiál má priemer častíc pod 80 μm .

9. Prostriedok podľa nárokov 1 až 8, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že obsahuje 0,5 až 1,5 hmotnostných dielov organickej látky na báze esteru na 1 až 5 hmotnostných dielov práškoveho žiaruvzdorného materiálu a celkový materiál povlaku tvorí 2 až 25 % hmotnostných, vzťahujúc na hmotnostné množstvo horčíka.

10. Spôsob výroby prostriedku podľa nárokov 1 až 9, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že sa najprv častice čínidla na odsírenie opatria povlakom organickej látky na báze esterov a potom sa získaný materiál opatrí povlakom práškoveho žiaruvzdorného materiálu.

Koniec dokumentu
