



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

208 295

(11)

(11)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 27 07 79

(21) PV 5230-79

(51) Int. Cl.³ B 01 D 53/00

(40) Zverejnené 31 12 80

(45) Vydané 01 11 81

(75)

Autor vynálezu

ŠALAK ANDREJ ing. OSe., KOŠICE

ĎURIŠIN JOZEF ing., KOŠICE

(54)

Spôsob odstraňovania kyslíka z plyných atmosfér

1

Spôsob odstraňovania kyslíka z plyných ochranných atmosfér na veľmi nízke hodnoty parciálneho tlaku kyslíka. Čistený plyn sa vedie cez priestor vyhrievaný na teplotu 600 až 1200 °C, ktorý je naplnený kúsokmi kovov, ako je Mg, Ca, Mn, Cr, Si, Ti a Va. Takto čistený plyn má napr. pri teplote 1000 °C nižší parciálny tlak kyslíka ako 10^{-19} Pa a môžu sa v ňom tepelne spracovávať bez vzniku oxidov aj prvky s vysokou afinitou ku kyslíku.

Vynález sa týka spôsobu odstraňovania kyslíka z plyných atmosfér, ako je napr. vodík, dusík, argón a ich zmesi, ktorým sa dosiahne zníženie parciálneho tlaku kyslíka v plyne pri teplote 1000°C na hodnotu $0,1$ aPa. Spôsob je možné využiť pre čistenie plynov používaných pre tepelné spracovanie predovšetkým kovov s vysokou afinitou ku kyslíku najmä v práškovej metalurgii, v plazmovej metalurgii, v elektrotechnickom a elektro-nickom priemysle a pri príprave vysokočistých látok.

Odstraňovanie kyslíka z plyných atmosfér, ako je vodík, dusík, argón a ich zmesi aj s inými plynmi, je dôležitým činiteľom, ktorý ovplyvňuje procesy tepelného spracovania, pri ktorých sa tieto plyny používajú, a tým aj konečné vlastnosti spracovávaných prevažne kovových materiálov, pretože vlastnosti kovov a ich zliatin závisia do značnej miery od množstva rozpustených alebo viazaných plynov. Snaha dosiahnuť čo najnižší obsah kyslíka v takýchto atmosférach vystupuje výrazne do popredia pri tepelnom spracovaní kovov a zliatin, ktoré sa vyznačujú vysokou afinitou ku kyslíku, medzi ktoré patrí napr. v technickej praxi pre rôzne účely používaný kremík, mangán, chróm a vanád.

Na odstraňovanie kyslíka z plyných atmosfér sa používa v laboratórnom i v prevádzkovom meradle mnoho známych spôsobov, z ktorých niektoré majú vždy spoločnú fyzikálnu alebo chemickú podstatu. Tak z mnohých spôsobov pre čistenie plyných atmosfér od kyslíka často sa používa aktívna meď, kobalt, horčík a vápnik. Ďalej pre odstraňovanie kyslíka z plynov na nízke hodnoty sa používa aj proces oxidácie nižších kysličníkov mangánu na vyššie kysličníky, a to aktívneho kysličníka manganatého, ktorý sa pre tento účel umele pripravuje, na kysličník manganičitý. Ďalej pre tento účel sa používajú aj veľmi účinné platínové alebo paládiové katalyzátory. Často sa používajú aj adsorbčné metódy, pri ktorých za adsorbent slúži silikagel a syntetické zeolity s vlastnosťami molekulových síť. Za určitých podmienok odstraňovanie kyslíka z plynov sa robí aj vymrazovaním vodnej pary, k čomu slúži napr. tuhý kysličník uhličitý alebo skvapalnený dusík.

Nedostatkom doterajších spôsobov odstraňovania kyslíka z plyných atmosfér, ako je vodík, dusík, argón a ich zmesi i s inými plynmi, predovšetkým je, že nezabezpečujú odstránenie kyslíka na také nízke hodnoty, aby bolo možné v nich jednoducho a účinne spracovávať aj kovy s vysokou afinitou ku kyslíku. To znamená, že ich použitím sa nedosiahne také zníženie parciálneho tlaku kyslíka v použitej atmosfére, aby bolo možné bez prejavov oxidácie v nej tepelne spracovávať napr. pri teplote 1000°C také kovy, ako je mangán a chróm, alebo zliatiny s vyššími obsahmi týchto prvkov, čo vyžaduje parciálny tlak kyslíka v atmosfére $0,1$ aPa. Ďalšou nevýhodou doteraz používaných spôsobov odstraňovania kyslíka z plyných atmosfér je, že používajú pre tento účel často drahé a deficitné kovy, čo zvyšuje prevádzkové náklady. Za určitý nedostatok často používaných zeolitov treba považovať skutočnosť, že ich účinnosť pri odstraňovaní kyslíka z plynnej atmosféry sa výrazne znižuje prítomnosťou dusíka v plyne, čo znemožňuje alebo obmedzuje rozsah ich uplatnenia pre čistenie plynov obsahujúcich dusík, čo sú časté ochranné atmosféry. Ďalším nedostatkom niektorých doterajších spôsobov je, že ich pou-

žitie z hľadiska zadovazovacích alebo prevádzkových nákladov je často obmedzené iba na laboratórne podmienky. Pritom niektoré doterajšie spôsoby vyžadujú zariadenia, ktoré vyrábajú iba špecializované podniky.

Vyššie uvedené nevýhody nemá spôsob odstraňovania kyslíka z plyných atmosfér na veľmi nízke hodnoty, ako je vodík, dusík, argón a ich zmesi i s inými plynmi, nadväzujúci s výhodou na predbežné čistenie, podľa vynálezu, ktorého podstatu spočíva v tom, že plyn sa vedie cez priestor vyhrievaný na teplotu 600 až 1200°C, ktorý je voči okoliu plynotesný a ktorý je prevažne v teplotnej zóne naplnený kúskami jedného zo skupiny kovov, ako je horčík, vápnik, mangán, ohróm, kremík, titan a vanád, ktorých tlak pár v uvedenom teplotnom rozsahu je 30 μ Pa až 140 kPa a ktorých rovnovážny disociačný tlak kysličníkov pri teplote 600°C je 10^{-34} Pa. Pritom takýmto kovom, ktorý spĺňa uvedené požiadavky je mangán, s výhodou elektrolytický alebo jeho zliatiny, obsahujúce 20 až 95 % hmotn. mangánu, a to vo forme kúskov nepravidelného tvaru o veľkosti jednotlivých hrán v rozmedzí 0,5 až 25 mm.

Použitím takého kovu ako reagujúcej látky na odstránenie kyslíka z plynov, ktorý pri uvedených teplotách sublimuje v technicky využiteľnej miere, čo vyplýva z údajov o tlaku pár týchto kovov a ktorý sa pritom sám vyznačuje ešte aj vysokou afinitou ku kyslíku, o čom svedčí nízky disociačný tlak jeho kysličníkov, ako je to v prípade mangánu, ktorý spĺňa všetky uvedené požiadavky, dosiahne sa zníženie parciálneho tlaku kyslíka v čistenom plyne na také hodnoty, ktoré odpovedajú rovnovážným podmienkam vzniku najnižšieho kysličníka mangánu, a to kysličníka manganatého. To odpovedá napr. pri teplote 1000°C parciálnemu tlaku kyslíka v atmosfére 0,1 aPa. Vysoká účinnosť spôsobu podľa vynálezu je zabezpečená tým, že s kyslíkom z plynnej atmosféry reagujú predovšetkým pary mangánu, ktoré vznikajú jeho sublimáciou pri uvedených teplotách, a to prevažne už nad povrchom jednotlivých kúskov mangánu použitého na čistenie. Nakoľko so zvyšovaním teploty zvyšuje sa aj tlak pár mangánu, tým sa zväčšuje množstvo vzniknutých pár aj množstvo odstráneného kyslíka z plynu reakciou s týmito parami. To vytvára vhodné podmienky pre prispôsobenie teplotných podmienok i veľkosti vsádzky mangánu požiadavkám podľa druhu a množstva tepelne spracovávaného materiálu v plynnej atmosfére a teploty spracovania. Tým, že ako reagujúca látka sa podľa vynálezu použije priamo kovový mangán a nie jeho kysličníky a že s kyslíkom z atmosféry reagujú napred pary mangánu, tento proces sa nezastavuje ani vznikom kysličníkov na povrchu jeho kúskov a častíc. Kovový mangán sa v dôsledku sublimácie a reakcie s kyslíkom spotrebováva, produkty sú prevažne odnesené plynom. Tým nie je nutná jeho regenerácia a postačí dopĺňovanie podľa množstva odstráneného kyslíka z plynu. Pri doterajších spôsoboch i v prípadoch, v ktorých odstraňovanie kyslíka z plynov sa rebilo jeho chemickou väzbou na kysličníky príslušného kovu, postupným vytváraním obvykle súvislej kysličníkovej vrstvy na povrchu aktívneho kovu dochádzalo k spomaľovaniu procesu odstraňovania kyslíka a nakoniec k jeho úplnému zastaveniu. Ďalšou výhodou spôsobu podľa vynálezu je, že ako reagujúca látka sa s výhodou použije v technickej praxi bežný, dostupný a pomerne lacný kov, a to mangán a že spôsob

je možno jednoducho uskutočniť v laboratórnych i v prevádzkových podmienkach.

Príklad

Cez kremennú rúrku, ktorá je naplnená kúskami elektrolytického mangánu, ktorých veľkosť je v rozsahu 0,5 až 10 mm s ohľadom na vnútorný priemer použitej rúrky a ktorá je umiestnená v rúrkovej peci vyhriatej na teplotu 800°C, sa vedie vodík z tlakovej fľaše bez predbežného čistenia. Čistený vodík po prechode touto pecou cez vsádzku mangánu sa vedie potom do ďalšej rúrkovej pece pre tepelné spracovanie, ktorá je v tomto prípade vyhriata na teplotu 1100°C. V tejto peci bol umiestnený ako indikátor účinnosti použitého spôsobu čistenia vodíka kúsok elektrolytického mangánu alebo práškový mangán. Tento indikátor ostal po tepelnom spracovaní v atmosfére čistenej spôsobom podľa vynálezu pri teplote 1100°C po dobu 30 min. kovovo čistý. To značí, že indikátor nezoxidoval, a tým, že parciálny tlak kyslíka v použitom vodíku musel byť pri tejto teplote aspoň 0,1 fPa, čo odpovedá rovnovážnemu tlaku kyslíka sústavy mangán - kyslík sa uvedených teplotných podmienok. V prípade rovnakého spracovania rovnakej vsádzky vo vodíku alebo v štípenom ôpavku bez čistenia spôsobom podľa vynálezu alebo po čistení cez molekulové sito alebo cez paládiový katalyzátor, vsádzka zozelenela alebo čiastočne zhnedla, čo je prejavom oxidácie mangánu za vzniku jeho kysličníkov, a tým nedostatočného odstránenia kyslíka z použitej atmosféry.

Rovnaký výsledok sa dosiahol i v prípade, ak sa spôsobom podľa vynálezu odstraňoval kyslík z dusíka.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob odstraňovania kyslíka z plynných atmosfér, ako je vodík, dusík, argón a ich zmesi i s inými plynmi, na veľmi nízke hodnoty, nadväzujúci s výhodou na predbežné čistenie vyznačený tým, že čistený plyn sa vedie cez priestor vyhrievaný na teplotu 600 až 1200°C, ktorý voči okoliu je plynotesný a ktorý je v teplotnej zóne naplnený kúskami jedného zo skupiny kovov, ako je horčík, vápnik, mangán, chróm, kremík, titan a vanád, ktorých tlak pár pri uvedených teplotách je v rozsahu 30 μ Pa až 140 kPa a ktorých rovnovážny disociačný tlak kysličníkov pri teplote 600°C je 10^{-34} Pa.
2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačený tým, že sa použije mangán, s výhodou elektrolytický alebo zliatiny obsahujúce 20 až 95 % hmotn. mangánu, a to vo forme kúskov nepravidelného tvaru o veľkosti jednotlivých hrán v rozmedzí 0,5 až 25 mm.