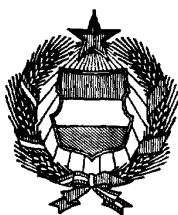


(19) HU
MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

B

(11)
186486

Bejelentés napja: (22) 1982. III. 18. (21) (820/82)

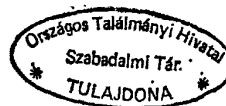
Elsőbbsége: (33) Franciaország
(32) 1981. III. 23. (31) (81 061 34)

Közzététel napja: (41) (42) 1983. IX. 28.

Megjelent: (45) 1987. X. 31.

Nemzetközi osztályozás:

(51) NSZO₄
C 22 B 9/10



Feltalálók: (73)

Gilbert Pollet mérnök, La Ravoire
Pierre du Manoir mérnök, Cognin
Pierre Guerit mérnök, Chambéry
Franciaország

Szabadalmas: (73)

Servimetal, Párizs,
Franciaország

(54) Eljárás és készülék gázhalmazállapotú halogénezett anyagok pontos és folyamatos bejuttatására folyékony fémbe

1

(57) Kivonat

A találmány tárgya eljárás és berendezés gázhalmazállapotú halogénezett, a fém tisztítására szolgáló anyagoknak folyékony fémbe való folyamatos bejuttatására. Az eljárás lényege, hogy szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú halogénezett anyagot alkalmaznak, amelynek pontosan meghatározott mennyiségét elgőzöltetőben gázhalmazállapotúvá alakítják át, majd hordozógázzal vezetik a folyékony fémbe. A találmány szerinti készülék mikroszivattyúval táplált fűtött elgőzöltetőt tartalmaz, amely közömbös gáz tartályával is össze van kötve. A találmány szerinti eljárással és készülékkel az alumínium és alumíniumalapú ötvözetek halogénes kezelése úgy valósítható meg, hogy a dolgozók és a környezet károsodása minimális, vagy könnyen megszüntethető.

186486

A találmány tárgya eljárás és készülék gázhalmazállapotú halogénezett anyagok pontos és folyamatos bejuttatására folyékony fémbe. Az eljárás szerint környezeti hőmérsékleten folyékony halmazállapotú, szénatomot és halogén atomot tartalmazó halogénezett anyagot, amelyben halogén atomként klór és/vagy fluor szerepel, így például perklor-etilént, hexaklór-etánt, széntetrakloridot vagy fluorozott klórszármazékokat alkalmazunk. A készülék különösen a javasolt eljárás fogatosítására alkalmas. A javasolt eljárás és készülék folyékony halogénszármazékok pontosan meghatározott mennyiségének bejuttatására alkalmas különösen folyékony alumíniumba és alumíniumalapú ötvözetekbe.

Ismeretes, hogy az alumíniumot és bizonyos alumíniumalapú ötvözeteket öntés előtt tisztítási eljárásnak kell alávetni, különösen abból a célból, hogy egyrészt eltávolítsák a benne felhalmozódott gázokat, kiküszöböljenek néhány, az öntvény tulajdonságát kedvezőtlenül befolyásoló anyagot, mint például a nátriumot, másrészt pedig megkönnyítsék az alumínium-oxid és más oxidok zárványainak megszűnését, összegyűlését a felszínen.

A tisztítási műveleteket az ismert megoldások szerint többféle folyamatban végzik. Ezeket két alapvető csoportra lehet osztani, amelyek lényege:

1. gázhalmazállapotú klór bevezetése akár tiszta gázként, akár pedig közömbös gázzal (nitrogén, argon) keverve, amihez ismert módon a folyékony fémbe merített grafitcsővel, a kád fenekén kialakított pórusos anyagú dugaszt stb. alkalmaznak;

2. halogénezett anyagok bevezetése. Erre a célra olyan anyagokat választanak, amelyek a folyékony fém hőmérsékletén felbomlanak és klórt szabadítanak fel.

A jelen találmány a másodikként említett megoldások körébe tartozik. Ezzel kapcsolatban megemlítjük, hogy az első megoldás szerint a nyitott felületeken végzett munkák során a klór kezelése és felhasználása mind biztonsági és higiénés, mind pedig környezetvédelmi és korróziós szempontból súlyos problémákat vet fel, amelyek miatt ezt a megoldást gyakorlatilag elvetették.

Az eddig alkalmazott halogénvegyületek vízmentes fémkloridok, így a $TiCl_4$, $AlCl_3$, $MnCl_2$ és szerves klórszármazékok, így a szén-tetraklorid (CCl_4), perklor-etilén, (C_2Cl_4) vagy hexaklór-etán (C_6Cl_6). Az alkalmazásukkal kapcsolatos részleteket például a Pechiney, Editions Eyrolles, Paris, 1964 kiadású „alumínium” könyv 1. kötetének 527—528. oldala, az American Society of Metals által 1967-ben kiadott, Kent R. Van Horn által írt „Alumínium” c. könyv III. kötetének 31—32. oldalán és az „Alumínium Taschenbuch” 1974-ben megjelentetett 13. kiadásának 373—375. oldala ismerteti.

A hexaklór-etán alkalmazására vonatkozóan a 603 213 és 827 619 sz. brit szabadalmi leírás (bejelentő: Foseco) tartalmaz kitanítást.

A hexaklór-etán szokásos hőmérsékleten szilárd halmazállapotú és 187 °C hőmérsékleten gázzá szublimálódik. Eppen ezért az alumíniumba tabletták formájában viszik be. A tabletták a folyékony fém által átjárt kamrában, vagy pedig a folyékony fémbe merített perforált grafit oszlopban helyezkednek el. Az anyag természetesen igen gyorsan felbomlik, belőle a gázkezelés rendkívül gyorsan lezajlik, és nagy mennyiségű anyag is legfeljebb csak 2...3 percig tud gázt leadni. Ez a nagy felbomlási sebesség lehetetlenné teszi a pontos adagolást

és különösen azt, hogy a hexaklór-etán folyamatosan hasson a folyékony alumínium áramára. Ezen túlmenően, mivel a felhasznált anyagmennyiség sokkal nagyobb, mint amire szükség van, a felesleget hatékony módon össze kell gyűjteni.

A találmány alapja olyan halogénezett anyag alkalmazása, amely a szokásos környezeti hőmérsékleteken folyékony halmazállapotú, benne a klóratomok száma legalább kétszerese a szénatomokénak, ez az arány előnyösen 2 és 4 között van.

A találmány tárgyát képező eljárásban a halogénezett anyagot vagy halogénes oldatot, amely szokásos környezeti hőmérsékleten folyékony halmazállapotú, adagoló mikroszivattyú segítségével előzetesen olyan hőmérsékletre melegítjük fel, amely magasabb az előzőelőzetes hőmérsékletnél vagy avval egyenlő majd az előzőelőzetes anyagot a folyékony fémbe úgy juttatjuk el, hogy közömbös gáz áramába adagoljuk;

A halogénezett anyag fogalmán itt és a továbbiakban olyan kémiai vegyületet értünk, amely szénatomot valamint klór- és/vagy fluoratomot tartalmaz, illetve olyan vegyületek keverékét, amelyek között legalább egy, az említett összetételű vegyület megtalálható.

A fentiekben javasolt eljárás fogatosítására alkalmas készüléknek a találmány szerint a halogénezett anyagot befogadó tartóedénye van és ennek kivezetésére csatlakozó adagoló mikroszivattyúval, előzőelőzetesével van ellátva, ahol az előzőelőzetes fűtőeszközzel van felszerelve és áramlásmérőn, illetve nyomásszabályozón át közömbös gázt tartalmazó nyomásálló tartályra van vezetve, míg kivezetésére csővezetékén át a halogénezett anyagot a folyékony fémbe bejuttató eszköz csatlakozik.

A találmány tárgyát a továbbiakban példakénti fogatosítási mód és kiviteli alak kapcsán, a csatolt rajzra hivatkozással ismertetjük részletesen. A rajzon az ábra a találmány szerinti készülék vázlata.

A találmány szerinti eljárás fogatosítására is alkalmas készülék 1 tartóedényt, ezt lezáró 2 tömített fedélt, lezárható 3 nyílást és 4 szintérezelőt tartalmazó egységből adagol 8 halogénezett anyagot. A 3 nyíláson át az 1 tartály tölthető. Az 1 tartály tartalma 5 elszívócsőbe jut, amelyben 6 ellenőrzőszelep van, és amely adagoló 7 mikroszivattyúra csatlakozik. A 7 mikroszivattyú előnyösen dugattyúval ellátott egység, amely képes az 1 tartóedényben levő 8 halogénezett anyagot pontosan meghatározott nagyságú adagokban elvezetni és továbbítani. A szükséges mennyiség általában 0,1...10 milliliter percenként; ez az érték természetesen a körülményektől függ és az említett tartományon kívül is eshet.

A 8 halogénezett anyag 9 visszacsapó szelepen halad át a 7 mikroszivattyú kimenetéről, majd 10 előzőelőzetesbe jut. A 10 előzőelőzetes szabályozható és termostatikusan vezérelt 11 fűtőeszközzel szereljük fel, amely tetszőleges típusú lehet, például erre a célra jól megfelel az ellenállásfűtés.

A találmány szerint a halogénezett anyag továbbítása közömbös gázárammal történik. A közömbös gázt 12 nyomásálló tartály tartalmazza, amelyből 13 nyomásszabályozón és 14 áramlásmérőn át áramlik a gáz. Innen jut a 10 előzőelőzetesbe, ahol keveredik a halogénezett anyagból előállított gőzzel, majd 15 csővezetékén keresztül jut 17 folyékony fémbe érintkező 16 befecskendezőeszközhöz. Ilyen befecskendező eszköz lehet például 18 öntőüstben levő 17 folyékony fémbe merülő grafitcső.

Ha a találmány szerinti készüléket a kezelőgáz nagyobb mennyiségének előállítására tesszük alkalmassá, célszerű lehet az előzőekben leírt berendezést olyan kiegészítő gázforráshoz csatlakoztatni, ahonnan ugyan-csak közömbös gázt, például nitrogént, argont vagy héliumot lehet adagolni, de a 10 elgőzölögtetőt elhagyó gázáramba. Ezt a célt előnyösen 24 csővezetékkel érjük el, amely a 15 csővezetékbe a 10 elgőzölögtető után leágazásként csatlakozik. Ily módon lehetséges, hogy a halogénezett anyag egy előre meghatározott mennyiségét meghatározott keverési aránnyal állítsuk elő egyetlen 7 mikroszivattyú üzemelési tartományának kihasználásával, anélkül, hogy a belépő gázáramot a 10 elgőzölögtetőbe kellene juttatnunk.

A 8 halogénezett anyag lehet például perklor-etilén, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$, amely szobahőmérsékleten folyékony (olvadáspontja -22°C , forráspontja $+121^\circ\text{C}$), amelyben, mint szerkezeti képletéből látszik, két klóratom jut egy szénatomra, vagyis $\text{Cl}/\text{C}=2$, és klórtartalma 74,7 súly%. Előnyös a hexaklor-etán, C_2Cl_6 alkalmazása is, amely szobahőmérsékleten szilárd és benne egy szénatomra három klóratom jut, míg a klór súlyaránya 89,9 súly%. Ezt az anyagot előnyösen oldjuk a perklor-etilénben. Az oldat előnye az, hogy a klórtartalom nagyobb, mint a tiszta perklor-etilénben, míg fennáll továbbra is a folyékony állapot előnyös volta, ami lehetővé teszi, hogy az anyagot adagolószivattyúval igen pontosan juttassuk a kezelendő fémbe. Ha a keveréket szobahőmérséklet körüli hőmérséklettartományban folyékony állapotban kell tartani, ahhoz az literenként mintegy 500 g hexaklor-etánt tartalmazhat.

A raktározás folyamatában bekövetkezhet a kristályosodás. Ennek elkerülésére ajánlatos a C_2Cl_6 részarányát 0,1 és 30 súly% között tartani, s a legelőnyösebbnek a 15...20 súly% tartomány bizonyult.

A szén-tetraklorid, CCl_4 , alkalmazása elméleti szempontból, tekintettel a $\text{Cl}/\text{C}=4$ arányra, valamint 92,2%-os klórtartalmára, igen előnyös lenne, de az anyag alkalmazását toxikus jellege korlátozza.

A halogénezett anyag részben vagy teljes egészében fluorozott származékokból is állhat. Ilyen anyagok például CCl_3F , CCl_3-CF_3 , $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$, $\text{CCl}_3-\text{CClF}_2$, $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CCl}_2\text{F}$, $\text{CCl}_3-\text{CCl}_2\text{F}$, amelyek forráspontja 24 és 138°C között van.

A halogénezett anyaghoz előnyös lehet fizikai és kémiai szempontból kompatibilis vegyületeket adagolni, mint amilyen a titán-tetraklorid, TiCl_4 , amelynek hatására mint ez jól ismeretes, az alumínium részecskéinek méretei kedvezően változnak. Ugyanúgy kedvező a bór-triklorid, BCl_3 , alkalmazása is, amellyel számos szennyezésnek a villamos vezetőképességre gyakorolt kedvezőtlen hatását ki lehet küszöbölni, mivel ezek oldhatatlan boridokként kiválnak. Ilyen szennyezőanyagok a titán, a cirkónium, a króm és a vanádium.

A befecskendezéshez dugattyús szivattyút használtunk, amely alkalmas a folyadék jól meghatározott mennyiségének pontos és $\pm 1\%$ -os tűréssel tartott térfogatadagolására. A diafragmaszivattyú alkalmazása is előnyös lehet.

A 10 elgőzölögtető spirális csövet, vagy párhuzamos csövek csoportját tartalmazza oly módon, hogy a halogénezett anyagot és a vívgázt 200°C -t is elérő, esetleg még ennél magasabb hőmérsékletre is képes legyen felmelegíteni, de egyidejűleg alkalmas a lecsapódás megelőzésére. A 10 elgőzölögtetőt úgy kell megválasztani,

hogy a kiválasztott halogén-származékok kezelésére alkalmas legyen és ne hibásodjon meg a befecskendezés nyomásán.

A fűtést villamos ellenállásfűtéssel célszerű megoldani. A fűtés tápellátását a 10 elgőzölögtetőt elhagyó gáz áramába benyúló hőmérsékletérzékelő jelei alapján lehet szabályozni.

A folyékony fémbe való befecskendezés számos ismert módja alkalmazható itt is. Így például 16 grafitcső, amelyet a 18 öntőüst 19 részében áramló fémbe helyezünk el, a gázhalmazállapotú halogénezett anyagot a tisztítandó fém mindig újabb áramába juttatja. Lehetséges a 18 öntőüst fenéklapjában elhelyezett 20 pórusos dugasz alkalmazása, amelynek kialakítására az 1 031 504 sz. francia szabadalmi leírás tartalmaz kitanítást.

A 19 részhez viszonyítva ellenáramú 21 részt a 19 résztől 22 fal választja el, és itt ismert módon kialakított szűrőrész alakítható ki, például alumínium-oxidból készített 23 golyók vagy granulátum alakjában.

A befecskendezést rotációs berendezéssel is lehet elvégezni, mint például a SNIF védjeggyel megjelölt, az amerikai egyesült államokbeli 3 870 511 számú szabadalmi leírásnak megfelelően az Union Carbide cég által gyártott fűvőcsöves semleges flotációs rendszerrel, amely alkalmas klór befecskendezésére, vagy használhatók ismert csavarmenetes, illetve turbina-jellegű eszközök is, amelyekben a halogénezett anyagok gőze és a hordozó gáz a forgástengely irányában áramlik a folyékony fémbe.

Lehetséges, hogy szükség van a 15 csővezeték szigetelésére is, ha az viszonylag hosszú, és ha az elgőzölögtetett anyag aránya elegendően nagy ahhoz, hogy fennálljon az újbóli lecsapódás veszélye a befecskendezés előtti úton.

Az ábra szerinti berendezés esetében a fémet folyamatosan kezeljük a halogénezett anyag befecskendezésével. Nincs ellentétben azonban a találmányi gondolattal, ha a fém nem folyamatosan áramlik, hanem mozgatható vagy elforgatható öntőkádban mindenkor egy-egy meghatározott nagyságú adagját kezeljük az ismertetett módon.

A találmány szerinti eljárást a továbbiakban egy példakénti fogantatás alapján ismertetjük részletesen.

Példa

Az ábra szerinti elrendezésben befecskendező készüléket hoztunk létre, amelynek 1 tartóedénye 10 liter térfogatú. Ezt 80 súly% perklor-etilénből és benne oldott 20 súly% hexaklor-etánból álló folyadékkal töltöttük fel. Az adagoló mikroszivattyú áramlási intenzitása az adott kivitelben 1...10 ml/perc határok között szabályozható.

A 10 elgőzölögtetőt $280 \pm 5^\circ\text{C}$ hőmérsékletre előmelegítettük, míg a 12 nyomásálló tartályt nitrogénnel töltöttük fel, amit hordozógázként 2,5 bar nyomáson és $2\text{ m}^3/\text{h}$ áramlási intenzitással adagoltunk.

Az ismertetett elrendezésben A5 minőségű, vagyis legalább 99,5%-os alumíniumtartalmú, félfolyamatos lemezöntéshez szánt alumíniumot kezeltünk folyamatosan.

A perklor-etilénben oldott hexaklor-etánt mint oldatot 250 ml/h mennyiségben adagoltuk a mikroszivattyúba. Ez a mennyiség 100 g klór bevezetését jelenti egy

óra alatt az öntőüstben és ugyanilyen idő alatt átáramló 2 tonna alumíniumba.

A hagyományos, jól ismert ellenőrzési módszerek bizonyították, hogy az öntött alumíniumban a hidrogéntartalom $0,12 \text{ cm}^3$ körül volt minden száz grammra, ami egyenértékű az argon-klór keverékkel végzett kezelés eredményeként kapott adatokkal.

A kezelés során az öntőüst felett nem volt füst, vagy csak rendkívül kis mértékben, foszgén keletkezése nem volt észlelhető, még a kád közvetlen közelében sem.

Összefoglalóan megállapíthatjuk, hogy a találmány szerinti eljárás és készülék alkalmazása a következő előnyökkel jár:

1. lehetővé válik a befecskendezés folyamatos végzése, hosszabb időtartamokon keresztül is, mivel a tartály a halogénezett anyaggal a befecskendezési folyamat megkezdése nélkül folyamatosan utántölthető;

2. igen pontos adagolás érhető el a szükség szerinti értékekkel, nem áll fenn a túlادagolás veszélye és a klór kihasználása gyakorlatilag 100%-os;

3. egészségre, a környezetre ártalmas termékek nem jelennek meg és a kád felett egészségre veszélyes füstök nem keletkeznek;

4. a találmány szerinti eljárás és készülék az alumínium kezelésére ismert minden eddigi berendezéssel, tehát öntőüstökkel, befecskendező csövekkel, pórusos alsó dugaszokkal együtt használható;

5. nincs szükség szűrőegységek vagy szűrőfedelek alkalmazására a halogénezett anyaghoz, de ezek biztonság kedvéért továbbra is alkalmazhatók;

6. a halogénezett anyag raktározása nem okoz gondot, mivel az stabilis, éghetetlen, a környezetet nem támadó vegyület és olyan folyadékot választhatunk, amelynek gőznyomása szobahőmérsékleten viszonylag alacsony és toxicitása jelentéktelen.

A találmány szerinti eljárás kiküszöböli a gáz halmazállapotú klórnak az alumínium kezelésében való alkalmazásával járó eddigi problémákat (raktározás, egészség és környezet károsítása, korrózió, berendezések karbantartása, gázhalmazállapotú anyagok kezelése stb.).

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás gázhalmazállapotú halogénezett anyagok pontos és folyamatos bejuttatására folyékony fémbe, amikoris környezeti hőmérsékleten folyékony halmazállapotú szén és halogén atomot tartalmazó vegyületet,

amelyben halogénatomként klór és/vagy fluor szerepel, így például perklór-etilént, hexaklór-etánt, szén-tetra-
kloridot vagy fluorozott származékokat (CCl_3F , $\text{CCl}_3\text{—}$
 —CF_3 , $\text{CCl}_2\text{F—CClF}_2$, $\text{CCl}_3\text{—CClF}_2$, $\text{CCl}_2\text{F—CCl}_2\text{F}$,
5 $\text{CCl}_3\text{—CCl}_2\text{F}$) alkalmazunk, azzal jellemezve, hogy a
halogénezett anyagot tartóedényből kivezetjük, adagoló-
szivattyúval előzőelőltetőbe juttatjuk, az előzőelőltetőt
előzőelő az adott anyag előzőelőltetéséhez adott beve-
zetési nyomás mellett szükséges hőmérsékletre felmele-
gítjük, majd az előzőelőltetett anyagot közömbös gáz-
10 zal keverjük és a folyékony fémbe nyúló befecskendező
egységbe juttatjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve,
hogy gőzőelőltető kimenetére keverjük a közömbös gázt
15 a halogénezett anyaggal.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jelle-
mezve, hogy a folyékony fém áramával átjárt öntőüst-
ben elhelyezett befecskendező eszközbe juttatjuk a gáz-
keveréket.

4. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jelle-
mezve, hogy eltolható vagy elcsúsztható öntőedény-
ben elhelyezett befecskendező eszközbe juttatjuk a gáz-
keveréket.

5. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jelle-
mezve, hogy halogénezett anyagként $0,1\text{...}30$ súly%,
25 előnyösen $15\text{...}20$ súly% hexaklór-etánt tartalmazó
perklóretilén oldatot alkalmazunk.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve,
hogy halogénezett anyagként legalább egy vízmentes
fémhalogenidet, így TiCl_4 vagy BCl_3 , tartalmazó keveré-
ket alkalmazunk.

7. Készülék gázhalmazállapotú halogénezett anyag
pontos és folyamatos bejuttatására folyékony fémbe az
1—6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás főganato-
sításával, azzal jellemezve, hogy környezeti hőmérsék-
35 leten folyékony halmazállapotú halogénezett anyagot
tartalmazó tartóedénye (1) van, amely kivezetésével
mikroszivattyúra (7), ezen keresztül előzőelőltetőre (10)
van vezetve, ahol az előzőelőltető (10) fűtőeszközzel
(11) van ellátva, nyomásszabályzón (13) és áramlásmé-
rőn (14) keresztül közömbös gázt tartalmazó nyomás-
álló tartályra (12) van vezetve, kivezetése csővezetékekkel
(15) a halogénezett anyagot bejuttató befecskendező esz-
közkel (16) van összekötve.

8. A 7. igénypont szerinti készülék, azzal jellemezve,
hogy az előzőelőltető (10) kimenő áramába közömbös
gázt juttató eszközt (24) tartalmaz.

1 rajz

