

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 121150

Int. Cl. B 01 k 1/00 Kl. 12h-4

Patentsøknad nr. 170.764 Inngitt 30.XI 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 25.I 1971

Prioritet begjært fra: 1.XII-66 Tyskland,
nr. F 50816

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
509 Leverkusen-Bayerwerk, Tyskland.

Oppfinnere: Walter Gutsche, Johannes-Heynen-Strasse 16,
Krefeld og Hans Zirngibl, Zieglerstr. 7, Duisburg,
Tyskland.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Fremgangsmåte til oppvarmning av oksygen eller av
oksygen-inertgassblandinger til høye temperaturer.

En del anorganiske gassfasereaksjoner som i det siste har hatt industriell interesse, særlig omsetning av lettflyktige halogenider med oksygen under dannelse av de tilsvarende, finfordelte oksyder med pigment- eller fyllstoff-egenskaper, krever på grunn av sterke reaksjonshemninger kontinuerlig forvarmning av den ene eller begge reaksjonsdeltagere til temperaturer over 727°C for å kunne gjennomføre et kontrollert reaksjonsforløp.

Oppvarmning av oksygen eller blandinger av oksygenrike inertgass-oksygenblandinger, slik som de anvendes ved ovenstående reaksjoner, kan bare foretas i varmevekslere av metalliske materialer opp til høyst 800°C. Keramiske varmevekslere er lett utsatt for brudd, er vanskelige å tette og har lav virkningsgrad. Den ofte

beskrevne metode som består i å oppvarme oksygenet ved blanding med varme, gassformede sluttprodukter fra en sterkt eksoterm kjemisk reaksjon er ofte lite hensiktsmessig på grunn av fortynning og mulig forurensning.

Nylig har man foreslått å anvende en elektrisk utladning til oppvarmning, hvilken utladning finner sted i de gasser som skal oppvarmes. Man har også fremkalt en inærtgassplasma med den elektriske utladning, og denne plasma overfører sin energi til den gass som skal oppvarmes ved sammenblanding med gassen. Med inertgassplasma forstås høyoppvarmet oksygen, argon, helium, neon og lignende.

Siden man ved elektriske utladninger kan oppnå meget høye energitettheter og dermed temperaturer, er apparatdimensjonene små selv ved store ytelser. For oppvarmning av gasser benyttes fortrinnsvis sterkstrøms-plasmabrenneren og induksjonsplasmabrenneren. I sterkstrøms-plasmabrenneren strømmer gassen aksialt eller hvirvelformet gjennom en lysbue som brenner mellom en stavformet wolframkatode og en sylindrisk kobberdyse-anode som er anbragt koaksialt med førstnevnte. Begge elektroder er vannavkjølt. I induksjonsplasmabrenneren strømmer gassen i en hvirvel gjennom et kvartsrør som er omgitt av en avkjølt kobberspole. Høyfrekvente vekselstrømmer som går i spolen, danner et felt som bevirker en sterk partikkelbevegelse i den for-ioniserte gass, og derved en oppvarmning. Inne i spolen danner det seg et dråpeformet plasma. Begge brennerne har imidlertid betydelige ulemper, som vanskeliggjør deres anvendelse i industriell målestokk.

1) Høyfrekvensplasmabrenneren har på grunn av store energitap ved fremkalling av høyfrekvensen en lav virkningsgrad som vanligvis ligger under 50 %. Høyfrekvensgeneratorene er videre kostbare og ytelsen begrenset.

2) Sterkstrømsplasmabrenneren har likeledes høye energitap som er betinget av den nødvendige sterke avkjøling av elektrodene, og ligger vanligvis mellom 40 og 60 %.

Av større betydning er imidlertid den lave holdbarhet for elektrodene, særlig anoden i sterkstrømsplasmabrenneren, som når man anvender fleratomige gasser, ofte bare dreier seg om noen få driftstimer.

Elektrodeavbrannen i lysbuebrennere vil dessuten forurense sluttproduktet ved fremstilling av hvitpigmenter som

titandioksyd. De metalldamper eller metalloksyder som rives med av plasmastrålen, misfarger pigmentet. Man har derfor foreslått bare å anvende slike metaller eller metallforbindelser som elektrode-materiale som danner ikke-fargende oksyder, som f.eks. Al, Ti, Zr, SiC og karbon. Elektrodeavbrannen forminskes imidlertid ikke ved disse forholdsregler. Elektrodene må etter kort tid skiftes ut eller skyves etter. I sistnevnte tilfelle har man imidlertid store vanskeligheter med kjølingen.

Heller ikke det forslag som går ut på å anbringe et beskyttelses-gass-sjikt mellom elektroden og den reaktive gass medfører i og for seg noen vesentlig forbedring av elektrodens holdbarhet, fordi den turbulens som hersker i brenneren stadig river opp beskyttelsesgass-sjiktet.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til oppvarming av oksygen eller oksygen-inertgassblandinger til temperaturer over 727°C til starting og/eller opprettholdelse av uorganiske gassfase-reaksjoner ved hjelp av en elektrisk bueutladning som drives med likestrøm, eller en- eller fler-faset vekselstrøm og finner sted mellom avkjølte elektroder i mediet som skal oppvarmes, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at det anvendes elektroder som består av sammensatte presslegemer av gull, sølv eller legeringer av disse metaller med karbon eller grafitt, og at deres varmeledningsevne målt ved 20°C er større enn $0,33 \text{ kal/cm.sek. }^{\circ}\text{C}$.

Med presslegeme menes her et kompakt legeme av karbon eller grafitt, hvor metallet er fordelt homogent til høyere eller lavere konsentrasjon. For fremstilling av slike presslegemer kan man enten impregnere porøst karbon- eller grafitt-gitterverk med flytende metall, eller man kan presse de pulverformede bestanddeler til et presslegeme og derpå sintre dette ved temperaturer under 1000°C .

Det vesentlige ved foreliggende oppfinnelse ligger nettopp i at det anvendes elektroder av metallkarbonsammensatte legemer i en fremgangsmåte til oppvarming av oksygenholdige gasser. Bare på grunn av bestemte elektrodeegenskaper, f.eks. en bestemt varmeledningsevne eller ubestandighet av de dannede metalloksyder, som jo de anvendte elektroder viser, kan en slik fremgangsmåte gjennomføres fordelaktig. Det har vist seg at de i de sammensatte legemer anvendte metaller på grunn av deres oksyders ustabilitet heller ikke angripes av det meget varme oksygen. Ved anvendelse av

sammensatte legemer er den ved fordampning eller forstøvning i brennflekken frembragte slitasje meget liten. Ved karbonets eller grafittens oksydasjon på overflaten kan det riktignok foregå en oksydasjon, ved den høye temperatur i brennflekken smelter imidlertid de innlagrede metallpartikler og danner på overflaten et sammenhengende edelmetallsjikt som beskytter karbonstrukturen for ytterligere oksygenangrep.

Blant de mange mulige lysbuetyper foretrekkes den såkalte hvirvelstabiliserte lysbue, som ved tangensial innblåsing av den gass som skal oppvarmes med en hastighet på 20 til 300 m/sekund, har en motstand på mellom 1 og 50 Ω og en driftsspenning over 500 og fortrinnsvis over 1000 volt. Denne lysbues fordel ligger for det første i en bedre virkningsgrad ved oppvarming av gasser, vanligvis på mellom 75 og 90 %, samt i en lavere strømtetthet ved elektrodene, hvorved deres termiske belastning nedsettes.

Ved tangensial innblåsing kan man videre forårsake en raskere vandring av lysbuebrennpunktene på elektrodene. Elektrodeholdbarheten kan også forbedres ved hjelp av denne teknikk. Påvirkning av lysbuen ved et magnetfelt som dannes ved hjelp av en spole som befinner seg utenfor lysbuen kan også føre til økning av lysbue-motstanden og til hurtig bevegelse av lysbuebrennflekkene på elektroden.

Disse metoder blir derfor fortrinnsvis anvendt sammen med oppfinnelsens elektrodematerialer.

Ved siden av tangensiell innføring av den gass som skal oppvarmes mot lysbuen, er også en aksial eller radial innføring mulig.

Endelig kan man også utføre metoden med sterkstrømsbuer som har en motstand på under 1 Ω og hvis strømsstyrke vanligvis ligger over 200 A. Herved er en hurtig bevegelse av lysbuebrennflekkene på elektroden ved sterke magnetfelter på over 1000 Gauss vesentlig, for å forhindre en gjennomsmelting av elektrodene.

Som materialer for fremstilling av isolatorene har heksagonalt BN, Si_3N_4 , kvartsstøpemasse og kvartsglass vist seg egnet. Disse forbindelser beholder deres isolatoregenskaper selv ved høy temperatur.

Den ytre avkjøling skjer fortrinnsvis ved hjelp av vann, hvorved man for å forhindre kjelstensavleiringer i kjølekanalene kan gjøre bruk av et lukket kretsløp inneholdende saltfritt,

partikkelfritt vann som føres gjennom en kjøler. Ved måling av innløps- og utløps-temperaturer og kjølevannsgjennomstrømningen kan man lett beregne brennerens energitap, hvorfra man ved kjennskap til den innførte effekt kan beregne brennerens virkningsgrad.

En rask varmetransport bort fra lysbuebrennflekken er vesentlig i henhold til oppfinnelsens metode. Kjølevannet bør strøkke gjennom kjølekanalene eller kjølekappen i elektroden med en hastighet på mellom 2 og 40 m/sekund.

Like viktig er elektrodematerialets gode varmelednings-
evne. Den høye energikonsentrasjon i brennflekken krever, ved siden av varmetransport i retning loddrett på elektrodeoverflaten, også en varmetransport parallelt med elektrodeoverflaten og mot kjøleflate-
elementene, som på grunn av deres temperatur og varmekapasitet er i stand til momentant å absorbere store energimengder.

Den nevnte hurtige bevegelse av lysbuebrennflekkene på elektrodene ved hjelp av magnetfelter eller ved strømming av arbeidsgassen er likeledes av vesentlig betydning for elektrodehold-
barheten. Magnetfeltene fremkalles ved hjelp av vannavkjølte spoler som får likestrømstilførsel. Feltstyrker av størrelsesorden 300 til 5000 Gauss har vist seg egnet for å innvirke på lysbuer med opp til 500 A strømstyrke. Ved bruk av den ene eller begge elektroder som huleelektroder, kan det være nyttig å beskytte elektrodeoverflaten mot oksygenangrep ved innblåsning av en liten mengde inertgass. På grunn av den sterke turbulens er dette beskyttelsessjikt bare til stede av og til, særlig da man ikke ønsker å fortynne O_2 -gassen med vesentlige inertgassmengder - det dreier seg hovedsakelig om N_2 og Ar. Ved pulserende innblåsning av inertgass kan man videre oppnå bevegelse av lysbuebrennflekken.

For å benytte den relativt dyre elektriske energi bare for den sistetoppoppvarming, kan det være en fordel å foreta oppvarming av den oksygenholdige gassblanding i gass- eller olje-
oppvarmede varmevekslere eller brennere inntil temperaturer som kan beherskes med metalliske materialer, d.v.s. mellom 600 og 800°C. Den således oppvarmede gassblanding blir først deretter bragt opp til ønsket temperatur i lysbuebrenneren.

For gjennomførelse av oppfinnelsens fremgangsmåte er f.eks. de innretninger som er vist på fig. 1 - 6, som i og for seg er kjente, velegnet, men ved siden av disse også alle andre innret-
ninger som kan oppfylle oppfinnelsens særtrekk.

Fig. 1 viser en lysbuebrenner med to hulelektroder 1 og 2 anbragt over hverandre langs en felles akse, elektrisk adskilt av en isolatordel 3. Isolatoren 3 er forsynt med tangensiale borer 4 hvorigjennom den gass som skal oppvarmes innføres i det sylindriske indre rom. Lysbuen som tennes ved kortslutning av elektrodene ved hjelp av en hjelpeelektrode eller en metalltråd, brenner hovedsakelig i brennerens lengdeakse. Innenfor begge de to hulelektroder avbøyes lysbuen mot elektrodeoverflaten og ender i en brennflekk som beveger seg i sirkelbaner på elektrodeoverflaten. Den varme gassen forlater brenneren ved nedre, åpne elektrodeende. Hver av de to elektrodene kan være omgitt av en konsentrisk spole som danner et magnetfelt som er parallelt med akseretningen.

Fig. 2 viser en brenner med to konsentrisk anordnede elektroder, en sylindrisk huleelektrode 5 og en sentralelektrode 6 som er elektrisk isolert fra det omgivende hus ved hjelp av isolatoren 7. Brennerhodet 8 inneholder en eller flere innføringsåpninger for gassen. Lysbuen brenner mellom innerveggen av elektrodene 5 og ytterveggen for elektroden 6. Det magnetfelt som dannes i brenneraksens retning ved hjelp av spolen 9 bevirker at lysbuen roterer mellom elektrodeflatene som ekene i et hjul. Det derved beskrevne plan står loddrett på brenneraksen. Den oppvarmede gass går ut av brenneren ved 10.

Fig. 3 viser en brenner som er egnet for vekselstrømsdrift. Den er forsynt med tre elektroder 11, 12 og 13. Den gass som skal oppvarmes innføres tangensialt ved 14 i det sylindriske brennerkammer og går ut ved 15 i retning loddrett på papirplanet. Lysbuen brenner mellom to elektroder og vandrer ifølge strømmens fasestilling i sirkelbaner fra elektrode til elektrode.

Fig. 4 viser en anordning med elektroder 16 og 17 som i vinkelbend rager inn i et sylindrisk rom. Arbeidsgassen kommer inn nedenifra og blåser derved lysbuen i bue oppover langs de prikkede linjer.

Fig. 5 ligner fig. 2 når det gjelder lysbue- og feltlinjeforløp. Lysbuen brenner først på de punkter som har minste avstand mellom midtelektroden 18 og hylseelektroden 19 som omgir elektroden 18 konsentrisk. Magnetfeltet dannet av spolen 20 bringer lysbuen til rotasjon om elektroden 18 i et plan loddrett på brenneraksen. På grunn av den innstrømmede arbeidsgass som innføres ved 21 i brenneren, drives lysbuen inn i den koniske del av elektroden 19

og forlenges tilsvarende som vist ved de prikkede linjer. Den oppvarmede gass strømmes ut av brenneren ved 22.

Fig. 6 viser den kjente Birkeland-Eyde ovn med to elektroder 23 og 24 bestående av U-formede rør. Loddrett på disse er elektromagnetpolene 25 og 26 anordnet. På grunn av magnetfeltet blir vekselstrømslysbuen mellom de to elektroder trukket ut til en flat skive som antydnet på fig. 6b ved de prikkede linjer. Loddrett på denne skive innblåses gassen gjennom de perforerte plater 27 og 28, og går ut. Kjølevannets innløp og utløp er antydnet på alle tegninger.

I det følgende er oppført enkelte eksempler som skal tjene til nærmere forklaring av fremgangsmåten.

Eksempel 1

I en brenner ifølge fig. 1, som var utstyrt med elektroder av metallisk sølv, innblåste man $30 \text{ Nm}^3 \text{ O}_2$ pr. time ved 4. Ved drift med 30 A likestrøm, innstilte det seg en spenning på 1200 V. Den varme som kjølevannet førte med seg var 7520 Kcal/time. Brennerens virkningsgrad lå dermed på 75,7 %. Utløpsgassen hadde en midlere entalpi på 0,548 Kcal/g som tilsvarte en middeltemperatur på 1138°C . Brenneren ble kjørt 200 timer ved disse betingelser. Etter dette tidsrom ble elektrodene undersøkt. Begge elektrodene oppviste en svak oppruing av overflaten på en ca. 30 mm lang sone på elektrodene innside. De øvrige deler av innersiden av fullstendig glatte. Ingen av elektrodene hadde fått tydelige avbrenningskratere eller porer.

Eksempel 2

Brenneren ifølge fig. 2 ble utstyrt med elektroder som besto av en blanding av 20 vekt-% sølv og 80 % grafitt ved pressing og påfølgende sintring under inertgass. Brennerhodet 8 ble tilført $50 \text{ Nm}^3 \text{ O}_2$ av romtemperatur pr. time. Ved hjelp av spolen 9 fremkalte man et magnetfelt som i brenneraksen hadde en styrke på 2000 Gauss. Ved en strømstyrke på 40 A, hadde man en buespenning på 1320 V. Brennerens virkningsgrad lå på 77,2 %. Utløpsgassen hadde en entalpi på 0,49 Kcal/g tilsvarende 1055°C . Forsøket løp i 96 timer. Elektrodene oppviste langs en 25 mm lang soneflate innbrenningssår av 0,4 mm dybde med fullstendig glatte og metalliske overflater.

Eksempel 3

En brenner ifølge fig. 3 med ytre elektrodekappe av

metallisk sølv, ble tilført $50 \text{ Nm}^3/\text{time}$ av en gassblanding inneholdende 20 volum-% nitrogen og 80 volum-% oksygen.

Elektrodene 11, 12 og 13 ble tilsluttet de tre faser fra en vekselstrømstransformator.

Ved en strømstyrke på 150 A hadde man en spenning på 1040 V. Brennerens virkningsgrad ble beregnet til 69,5 %. Utløps-gassens midlere entalpi lå på 1,33 Kcal/g. Etter 120 timers drift lå innbrenningskraternes dybde i elektrodeflatene på høyst 0,3 mm.

Eksempel 4

Ved en anordning som på fig. 4, hvor elektrodene innenfor den sylindriske del besto av metallisk gull, og den sylindriske del av kvartsmateriale, innblåste man 20 Nm^3 oksygen av romtemperatur pr. time. Lysbuen ble drevet med vekselstrøm på 1800 V og 7,05 A. Ved en virkningsgrad på 79,0 % opptok oksygenet en energi på 0,302 kcal/g. Dette tilsvarer en temperatur på ca. 800°C .

Etter 110 timers drift ble elektrodene undersøkt. Bortsett fra et antall flate innbrenningssår med maksimalt 0,2 mm dybde på de innovervendte elektrodeflater, var elektrodene upåvirket.

Eksempel 5

Ved dette forsøk brukte man en brenner som angitt på fig. 5, hvor elektrode-kappen 19 besto av et Ag-grafitt-presslegeme inneholdende 28 % Ag. Midtelektroden 18 besto av metallisk sølv. Brenneren ble drevet med likestrøm (50 A) og man førte inn $62 \text{ Nm}^3/\text{time}$ av en blanding inneholdende 75 volum-% O_2 og 25 volum-% N_2 . Ved hjelp av magnetspolen 20 fikk man et felt i brenneraksen på 1600 Gauss. Herved hadde man en spenning på 1750 V. Ved en målt virkningsgrad på 74,2 %, utgjorde gassens energiopptak 0,65 kcal/g.

Forsøket løp i 200 timer. Etter dette tidsrom oppviste elektrodekappen i øvre konusflate og ved innsnevringen et metallglinsende utseende. Innsnevringens tverrsnitt var utvidet 0,5 mm. Midtelektrodens ytterflate oppviste enkelte skrueformede sår på høyst 0,3 mm dybde.

Eksempel 6

I anordningen som angitt på fig. 6 innførte man i et 96 timers forsøk $45 \text{ Nm}^3/\text{time}$ av en blanding inneholdende 50 volum-% O_2 og 50 volum-% N_2 . Lysbuen ble drevet ved 2100 V og 22,4 A vekselstrøm ved en magnetfeltstyrke på 1400 Gauss mellom elektromagnetens poler. Brennerens to elektroder var fremstilt av sølvrør.

Kjølevannet og strålingstap gikk opp til 8900 kcal/time. Virkningsgraden lå herunder på 78%. Gassens energiopptak ble 0,523 kcal/g.

Bortsett fra noen kraterformede innbrenninger med maksimalt 0,35 mm dybde, kunne man ikke fastslå noen vesentlig beskadigelse på elektrodene.

Eksempel 7.

Gjennom brenneren ifølge fig. 2, med en elektrodeavstand som var mindre enn valgt i eksempel 2, innførte man 85 Nm³ O₂ pr. time av romtemperatur. Begge elektroder besto av sølv. Lysbuen mellom elektrodene hadde en strømstyrke på 850 A og en spenning på 280 V ved en magnetisk feltstyrke på 2400 Gauss. Den målte virkningsgrad var 66%, gassens energiopptak altså 1,11 kcal/g tilsvarende en temperatur på 1704°C. Bortsett fra en viss ruhet i elektrodeoverflaten i en sone med 30 mm bredde, var elektrodene etter 50 timers drift uforandret.

P a t e n t k r a v.

Fremgangsmåte til oppvarmning av oksygen eller av oksygen-inertgassblandinger til temperaturer over 727°C til starting og/eller opprettholdelse av uorganiske gassfasereaksjoner ved hjelp av en elektrisk bueutladning som drives med likestrøm eller en- eller fler-faset vekselstrøm og finner sted mellom avkjølte elektroder i mediet som skal oppvarmes, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes elektroder som består av sammensatte presslegemer av gull, sølv eller legeringer av disse metaller med karbon eller grafitt, og at deres varmeledningsevne, målt ved 20°C, er større enn 0,33 kal/cm.sek.°C.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 38.203, 42.288

FIG. 1

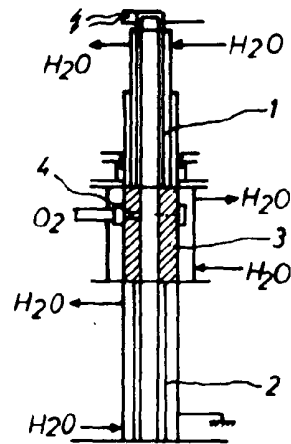


FIG. 2

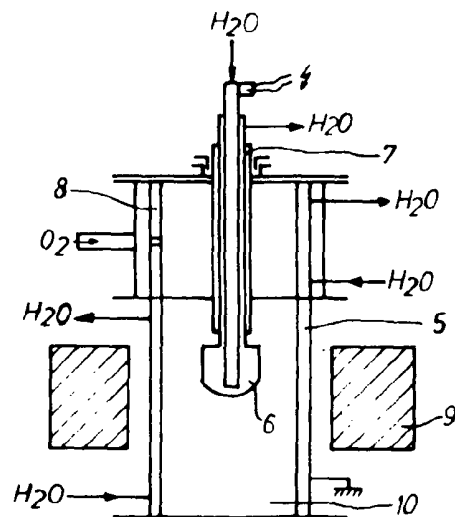


FIG. 3

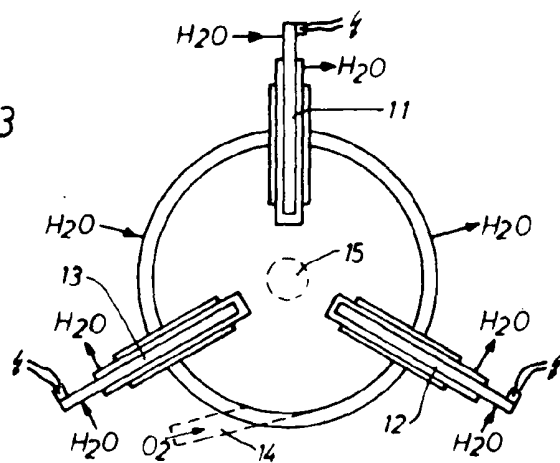


FIG. 4

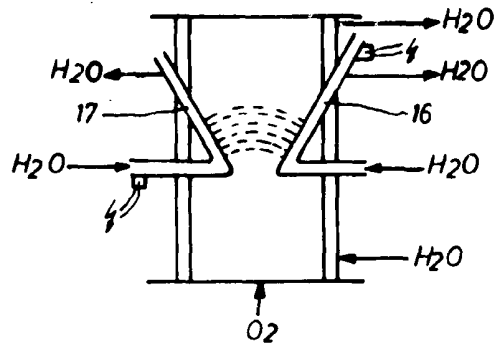


FIG. 5

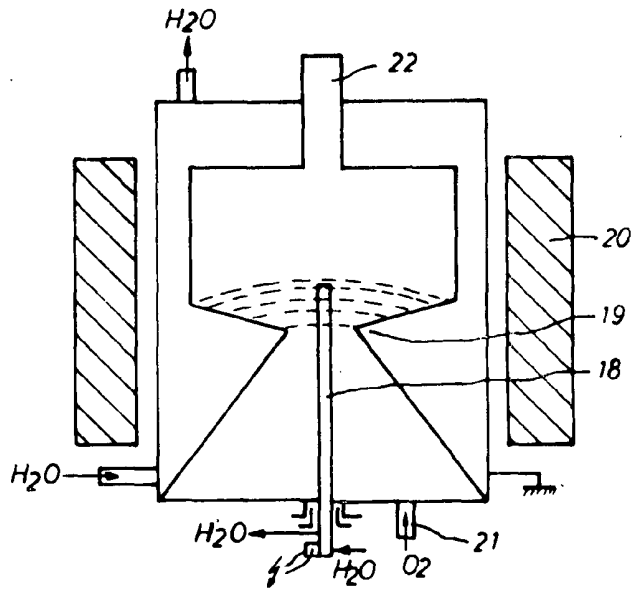


FIG. 6

