



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 250 813

A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87107065.2

(51) Int. Cl.³: **C 22 C 1/10**
H 01 H 1/02

(22) Anmeldetag: 15.05.87.

(30) Priorität: 02.07.86 DE 3622123

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.01.88 Patentblatt 88/1

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH FR GB LI NL SE

(71) Anmelder: DORNIER SYSTEM GmbH
Postfach 1360
D-7990 Friedrichshafen(DE)

(72) Erfinder: Wulf, Kock, Dr. Dipl.-Chem.
Azenbergstrasse 7
D-7778 Markdorf(DE)

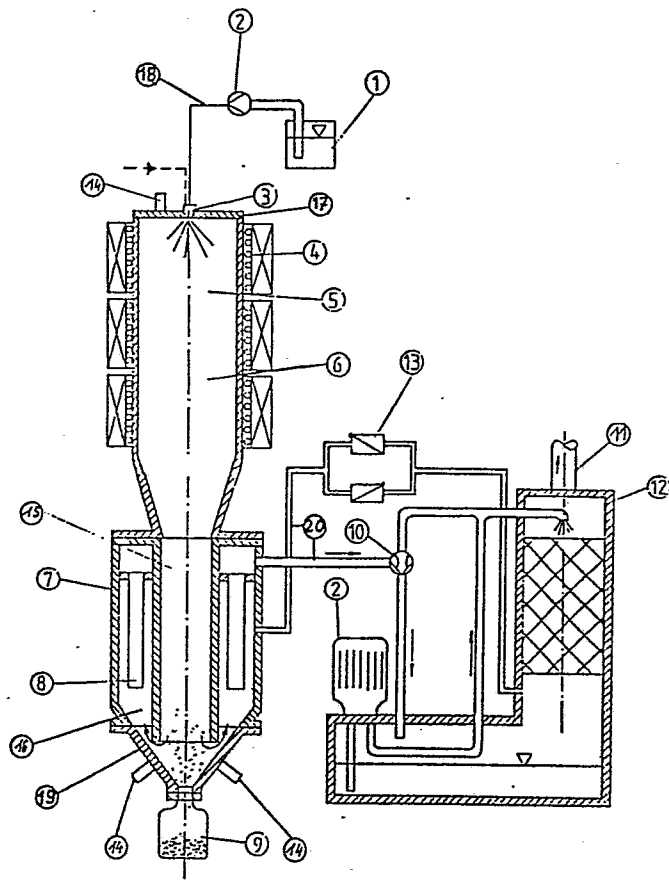
(72) Erfinder: Michael, Laboreur, Dipl.-Ing.
Aeschenweg 19
D-7750 Konstanz(DE)

(74) Vertreter: Landsmann, Ralf, Dipl.-Ing.
DORNIER GMBH - Patentabteilung - Kleeweg 3
D-7990 Friedrichshafen 1(DE)

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Verbundpulvern.

(57) Bei dem Verfahren zur Herstellung von Verbundpulvern aus Edelmetallen und Unedelmetalloxiden durch Zerstäuben einer aus Edel- und Unedelmetallsalzen bestehenden wässrigen Lösung in einen heißen Reaktor für die Verwendung bei elektrischen Kontakten mit guter Funkenlöschung, geringer Schweißneigung und geringem Abbrand erfolgt das Zerstäuben (3) ohne Fremdgas. Der zur Förderung der Reaktoratmosphäre benötigte Differenzdruck zwischen dem Reaktorinneren und der Aussenatmosphäre wird von einer Wasserstrahlpumpe (10) erzeugt. Die Abtrennung der entstehenden Verbundpulver erfolgt in einem Heißgasfilter (7) oberhalb des Taupunktes des Abgases und dessen Reinigung nach Auskondensation des Wasserdampfes in einem Gaswäscher (12).

EP 0 250 813 A2



DORNIER SYSTEM GMBH
7990 Friedrichshafen

Reg. S 539 EU

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von
Verbundpulvern

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung
zur Herstellung von Verbundpulvern aus Edelmetallen und
Unedelmetalloxiden durch Zerstäuben einer aus Edel- und
Unedelmetallsalzen bestehenden wässrigen Lösung in einen
heissen Reaktor.

10 Aus der DE-PS 29 29 630 ist ein Verfahren zur Herstellung
von Silberpulver bekannt, bei dem Silberpulver der Zusam-
mensetzung Ag/CdO für elektrische Kontakte durch Einsprühen
einer wässrigen Lösung von Silber- und Cadmiumsalzen in
einen heissen Reaktor hergestellt und die entstehenden Pul-
15 verteilchen nach Reaktion mit der Reaktoratmosphäre in einem
Zentrifugalabscheider aus dem heissen Gasstrom abgetrennt und
gesammelt werden.

Nachteilig ist hierbei, dass für Edelmetallpulver mit geringen Gehalten an Unedelmetalloxiden eine starke Neigung zur Ausbildung festhaftender Wandbeläge besteht, die durch die hohen Relativgeschwindigkeiten zwischen den Pulverteilchen und der Zentrifugenwand entstehen.

Aufgabe der Erfindung ist es, hohe Gasgeschwindigkeiten im pulverbeladenen Strom zu vermeiden und dadurch einen unerwünschten Belag an den Wänden der Sammelkammern auszuschliessen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch ein Verfahren mit den in den Ansprüchen angegebenen Merkmalen gelöst. Eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist Gegenstand von Unteransprüchen.

Für die Zerstäubung der wässrigen Lösung ist es wichtig, dass einmal ein feines Tropfenspektrum entsteht, damit über ein ausreichendes Verhältnis von Tropfenoberfläche zu Volumen die Verdampfung des Lösungsmittels sowie die anschließende Reaktion mit der Reaktoratmosphäre ausreichend rasch verläuft. Zum anderen muss die Lösung in der Zerstäuberdüse und ihren Zuleitungen vor unzulässiger Erwärmung bewahrt werden, da eine Reihe von Salzen bei erhöhter Temperatur durch z.B. Hydrolyseeffekte weniger löslich werden und aus

5 konzentrierten Lösungen ausfallen. Ein Sieden der Lösung ist
unter allen Umständen zu vermeiden, da die dabei entstehende
Zweiphasenströmung die Düse praktisch verstopft. Dies liegt
daran, dass die maximale Austrittsgeschwindigkeit der Strö-
mung aus der Düse (Schallgeschwindigkeit) für eine Zwei-
phasenströmung niedriger ist, als für jede der beiden Phasen,
die sie enthält und daran, dass der Massestrom, der vom gas-
förmigen Volumenstrom der Zweiphasenströmung repräsentiert
wird, um drei Größenordnungen kleiner ist, als der eines
0 gleich grossen flüssigen Volumenstromes. Ferner ist eine
weitere wichtige Anforderung an den Zerstäuberteil, dass
alle mit der Reaktoratmosphäre in Kontakt kommenden Flächen,
auf Temperaturen oberhalb des Taupunktes gehalten werden (was
auch für die Oberfläche der Düse gilt), und dass alle vom
5 Sprühnebel erreichten Flächen, eine so hohe Temperatur auf-
weisen, dass auftreffende Tropfen aufgrund des Leidenfrost-
effektes (zwischen Flüssigkeit und heisser Unterlage Bildung
einer Dampfschicht, welche die Benetzung verhindert) sofort
wieder von der Fläche abgeschleudert werden.

0 Als Zerstäuberdüsen für die Zerstäubung der Lösung sind so-
wohl Einstoff- als auch Zweistoffdüsen verwendbar. Der Vor-
teil der Einstoffdüsen ist, dass kein Treibmedium (üblicher-
weise Luft) die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktorrohr er-
5 höht und damit die Aufenthaltszeit der Pulverteilchen in der

heissen Zone verkürzt. Ausserdem ergeben sich bei Wegfall eines Treibmediums keine Probleme hinsichtlich der Forderungen an die Gaszusammensetzung und -geschwindigkeit im Gaswäscher. Zweistoffdüsen haben den Vorteil der feineren Zerstäubung und weisen damit einen positiven Effekt auf die Kinetik der Partikelausbildung auf.

Ein typisches Kennzeichen für Edelmetallpulver mit relativ geringen Gehalten an Unedelmetalloxiden ist die bereits erwähnte starke Neigung zur Ausbildung festhaftender Wandbeläge. Dieser Nachteil wird durch niedrige Strömungsgeschwindigkeiten und Reduzierung unnötiger Richtungsänderungen des pulverbeladenen Stromes vermieden. Entscheidend ist die Verwirklichung dieser Voraussetzung im Bereich der Abtrennung der Edelmetallteilchen (Partikel) aus der Reaktoratmosphäre. Die erwähnten konventionellen Zentrifugenabscheider arbeiten zugunsten einer kompakten Bauweise und guten Abscheidegraden mit hohen Gasgeschwindigkeiten und hohen Zentrifugalbeschleunigungen, was im Falle heisser Edelmetallpulver zu unausweichlichen Verstopfungsproblemen führt.

Diese Nachteile werden vermieden durch die Pulverabtrennung in einer Sedimentationskammer, in welcher eine Umlenkung der Gasströmung von abwärts nach aufwärts bei einer Geschwindigkeit erfolgt, die für den größten Teil der Partikel unterhalb

der Stokes'schen Sinkgeschwindigkeit liegt und der Restgehalt an Edelmetallteilchen an mehreren Filterelementen abgefangen wird. Als Filterelemente haben sich hierbei besonders gut gesinterte Metallfilze bewährt, während keramische Filter dazu neigen, das Edelmetallpulver durch ihren Abrieb zu verunreinigen. Die Metallfilze zeigen einen geringen Druckverlust auch bei relativ hoher Pulverbeladung und lassen sich sehr leicht durch einen Druckluftpuls automatisch in Abhängigkeit vom Druckverlust an den Filterelementen reinigen. Die leichte Reinigung ist bei der hier gewählten metallischen Reaktorkammer besonders wichtig. Ein kleines Gasvolumen des abreinigenden Preßluftpulses verändert den Druck in der Reaktorkammer nur unwesentlich und erlaubt damit eine dünnwandige Ausführung der Reaktorkammer.

Neben dem Ort der Pulverabscheidung ist als charakteristische Zone die Wand der Reaktorkammer durch eine Ablagerung bzw. Aufwachsungen von Pulver gefährdet. Diese Zone befindet sich etwa dort, wo der Sprühkegel der Düse die Wand schneidet. Verstärkt wird die Bewegung der Pulverteilchen in Richtung auf die Wand durch eine Konvektionsbewegung aufgrund der hohen Wärmeflüsse im Einsprühteil. Die Belegung der Reaktorwand an dieser Stelle kann mit einer mechanischen Abreinigungsvorrichtung entfernt werden. Eine solche Vorrichtung kann ein Schaber oder ähnliches sein; einfacher sind Unwucht-

motoren oder elektropneumatische Klopfer. Die beste Wirkung wird mit letzteren erzielt, die in axialer Richtung des Reaktorrohres arbeiten.

5 Bei Ausführung der Reaktorkammer aus dünnen Blechen muss unter allen Umständen ein Auftreten von Differenzdrücken zwischen dem Reaktorinneren und der Aussenatmosphäre vermieden werden, da aufgrund der geringen Festigkeit der metallischen Werkstoffe bei den erforderlichen hohen Temperaturen
10 von ca. 1000° C bereits bei geringen Differenzdrücken eine Deformation der Reaktorkammer auftritt. Solche Differenzdrücke entstehen beispielsweise dann, wenn bei vorgegebener Einsprühleistung die Gaserzeugungsrate konstant bleibt, während aufgrund sich ändernder Strömungswiderstände in der
15 Filtereinheit sich die Absaugrate ändert. Besonders problematisch sind auch plötzliche Ausfälle bei der Lösungsförderung aufgrund von Leitungsverstopfung, Überschreiten der maximal zulässigen Förderdrücke oder andere, die zu einer plötzlichen Druckschwankung führen und über eine Regelung der Förderleistung des Differenzdruckerzeugers nur sehr
20 schwer ausgeglichen werden können. Um die Wirksamkeit der Gaswäsche nicht zu mindern, darf der Druckausgleich nicht direkt mit der Aussenatmosphäre erfolgen, sondern die Rohrleitung zum Druckausgleich muss mit dem Volumen in Verbindung
25 stehen, das annähernd Atmosphärendruck aufweist, aber frei

von Fremdgas ist. Wird ein Gaswäscher mit geringem Druckverlust gewählt, so erfüllt das Volumen nach dem Differenzdruckerzeuger und vor dem Gaswäscher diese Anforderungen.

5 Für die Reinigung der Abgase eignet sich unter bestimmten Bedingungen eine Gaswäsche. Bei Verwendung von Silber als Edelmetallkomponente wird praktisch immer von Lösungen des Silbernitrats ausgegangen, die aufgrund der Eigenschaften des Ag-Ions vollständig chloridfrei sind. Somit kann der
10 Gaswäscher aus Chromnickelstahl bestehen.

Bekanntlich tritt bei der thermischen Zersetzung von Nitraten NO (Stickstoffmonoxid) auf, das wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser nur unzureichend ausgewaschen werden kann. Dieses Problem wird hierbei dadurch gelöst, dass die
15 Zersetzung der Lösung und der gelösten Salze in dem vollständig geschlossenen Reaktor erfolgt, in welchem die durch den Nitratzerfall in stöchiometrischer Menge entstehenden Gase NO_x und O_2 (Sauerstoff) bei niedriger Temperatur

wieder zum wasserlöslichen NO_2 (Stickstoffdioxid) rekombinieren können. Ausser den genannten Gasen befindet sich im
20 Abgas nur noch Wasserdampf, der durch Kondensation leicht daraus entfernt werden kann. Somit tritt durch die Eintrittsebene des Gaswäschers nur NO und NO_2 und etwas Wasserdampf.

Diese Gasmenge ist sehr gering und hat daher eine hohe Verweilzeit im Gaswäscher. Während dieser Verweilzeit tritt
25

Absorption des NO_2 in der Waschflüssigkeit auf. Dabei werden aus drei Molen NO_2 zwei Mole HNO_3 (Salpetersäure) und ein Mol NO , das heisst der Volumenstrom und damit die Strömungsgeschwindigkeit wird in jeder Absorptionsstufe stark reduziert. Damit steht in der folgenden Absorptionsstufe für die Reaktion des NO mit dem restlichen O_2 wesentlich mehr Zeit zur Verfügung. Als Grenzwert geht die Strömungsgeschwindigkeit der Abgase bei nahezu vollständiger Absorption gegen Null. Das heisst, es tritt kein Abgas mehr aus dem Auslaßquerschnitt des Gaswäschers aus. Für die dort noch vorhandenen Spuren an NO geht die Verweilzeit gegen unendlich, so dass diese Spuren noch ausreichend Zeit zur Oxidation und zur Absorption haben. Von entscheidender Bedeutung für oxidative Absorption ist dabei der Umstand, dass die Oxidationsreaktion des NO mit O_2 zweiter Ordnung bezüglich der NO -Konzentration ist und damit in Gegenwart von Fremdgasen aufgrund der Konzentrationsabnahme im Verlauf der Wäsche sich stark verlangsamt. Bei einer Versuchsführung haben sich die Konzentration des NO bei ausschliesslichem Vorliegen von Zersetzungsprodukten der Nitrate nicht geändert, so dass die Umsatzrate bis zur vollständigen Oxidation des NO konstant blieb.

In Fällen, in denen aufgrund technischer Erfordernisse, wie beispielsweise Verwendung einer Zweistoffdüse, grosser Luftbedarf zur Reinigung der Filterkerzen oder Auftreten nicht-

kondensierbarer Gase wie CO_2 (Kohlendioxid) aus Hilfsstoffen zur Lösungsbereitung eine so grosse Gasmenge den Gaswäscher verlässt, dass die Verweilzeit darin für eine ausreichende Entfernung des NO nicht genügt, kann die Gasreinigung in anderer Weise erfolgen. Kernpunkt dieser Gasreinigung ist die Zugabe von NO_2 oder einer seiner Vorläuferverbindungen wie z.B. gasförmiges HNO_3 , das wasserlöslich ist und in einer schnellen Gasreaktion mit NO zu HNO_2 (salpetrige Säure) weiterreagiert. In Gegenwart eines Oxidationsmittels wie z.B. H_2O_2 (Wasserstoffperoxid) läuft die Reaktion rasch weiter zur HNO_3 , das auf diese Weise in beträchtlicher Konzentration aufgefangen werden kann und in einem Teilstrom zur Anreicherung des Abgastromes mit der je nach Oxidationsgrad des Abgases optimalen NO_2 -Menge eingesetzt wird, während der Hauptstrom beispielsweise zur Auflösung der einzusprühenden Verbindungen (Metalle oder Oxide) verwendet wird.

Vorteilhaft ist hierbei, dass die aufgefangene Menge an Salpetersäure (HNO_3) gerade so groß ist wie die zur Lösungsbereitung erforderliche. Dadurch entstehen keine Probleme hinsichtlich der Entsorgung bei der Herstellung von Verbundpulvern.

Folgend ist ein Ausführungsbeispiel eines Reaktors beschrie-

ben und durch eine Skizze erläutert:

Die Figur zeigt einen Reaktor mit einer gasdichten Reaktorkammer 5, 6 die in einem nicht näher gezeigten Gestell angeordnet ist. Die Reaktorkammer 5, 6 ist oben mit einem Deckel 17 nach aussen gasdicht verschlossen, in dessen Mitte eine Zerstäuberdüse 3 angeordnet ist und die durch eine Leitung 18 über eine Pumpe 2 mit einem, eine aus Edel- und Unedelmetallsalzen bestehenden wässrigen Lösung enthaltenden Behälter 1 verbunden ist. Auf dem Deckel 17 sind elektromagnetisch betätigbare Klopfer 14 angeordnet, welche bei deren Auslösung die an den Wänden von Reaktorkammer 5, 6 und Deckel 17 abgeschiedenen Pulverteilchen durch die Klopfimpulse löst und entfernt. Die Reaktorkammer 5, 6 mit ihrem Deckel 17 bestehen aus einer hochwarmfesten Legierung und ist auf ihrer Aussen-seite mit einer elektrischen Heizung 4 versehen. Zur Kühlung ist die Zerstäuberdüse 3 von Wasser umströmt (siehe Pfeil). Zum Ausgleich eventuell auftretender Differenzdrücke zwischen dem Inneren der Reaktorkammer 5, 6 und der Aussenatmosphäre sind darin Druckausgleichs- oder Rückschlagklappen 13 vorgesehen.

An der Reaktorkammer 5, 6 ist unten ein Heißgasfilter 7 angeflanscht, in dessen Inneren eine Sedimentationskammer 15 und Filterkerzen 8 angeordnet sind. Am daran angeflanschten kegelförmigen Sammelteil 19 sind seitliche Klopfer 14 und

ein zur Aufnahme der Pulverpartikel vorgesehener Auffang-
behälter 9 angeordnet. Das über dem im Sammelteil 19 vor-
gesehenen ringförmigen Auslaß 16 zu den Filterkerzen 18
strömende Abgas, gelangt über mit Rückschlagklappen 13 und
5 Wasserstrahlpumpe 10 versehene Leitungen 20 in einen Gas-
wäscher 12 und wird nach erfolgter Reinigung über ein Ab-
luftrohr 11 abgeführt.

DORNIER SYSTEM GMBH
7990 Friedrichshafen

Reg. S 539 EU

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Herstellung von Verbundpulvern aus Edelmetallen und Unedelmetalloxiden durch Zerstäuben einer aus Edel und Unedelmetallsalzen bestehenden wässrigen Lösung in einen heissen Reaktor für die Verwendung bei elektrischen Kontakten mit guter Funkenlöschung, geringer Schweißneigung und geringem Abbrand, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das Zerstäuben (3) ohne Fremdgas erfolgt und der zur Förderung der Reaktor-atmosphäre benötigte Differenzdruck zwischen dem Reaktor-inneren und der Aussenatmosphäre von einer Wasserstrahlpumpe (10) erzeugt wird und die Abtrennung der entstehenden Verbundpulver in einem Heißgasfilter (7) oberhalb des Taupunktes des Abgases und die Reinigung des Abgases nach Auskondensation des Wasserdampfes in einem Gaswäscher (12) erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung mit einer Einstoffdüse (3) zerstäubt wird, deren mittlerer Tropfendurchmesser ca. 40 μ m ist.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck für die Zerstäubung der Lösung durch eine oszillierende Verdrängerpumpe (2) und eines Pulsationsdämpfers erzeugt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck für die Zerstäubung der Lösung durch ein über dem Lösungsvorrat druckbeaufschlagtes Gaspolster erzeugt wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung mit einer Zweistoffdüse (3) zerstäubt wird.
6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 5, bestehend aus einer gasdichten Reaktorkammer aus hochwarmfesten Legierungen, welche durch eine Rohrleitung mit einem Differenzdruckerzeuger und dem Gaswäscher verbunden ist, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t, dass die Reaktorkammer (5, 6) auf dem Heißgasfilter (7) aufgef lanscht ist, so dass die entstan-

denen Pulverpartikel schwerkraftunterstützt direkt in einen Auffangbehälter (9) gelangen und dass die Reaktorkammer (5, 6) über Rückschlagklappen (13) mit dem Gaswäscher (12) verbunden ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass am oberen Ende der Reaktorkammer (5, 6) und am unteren Ende des Heißgasfilters (7) wenigstens ein elektropneumatisch betätigbarer Klopfer (14) angeordnet ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Rückschlagklappen (13) eine Abweichung des Druckes in der Reaktorkammer (5, 6) von der Aussenatmosphäre auf ± 10 mbar begrenzen.

9. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 und 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Wand einer im Heißgasfilter (7) angeordneten Sedimentationskammer (15) zwischen 100° und 400° C gehalten wird, wobei der Gasstrom aus der Reaktorkammer (5, 6) ohne Umlenkung von oben in die Sedimentationskammer (15) und von dort nach einer Umlenkung von 180° über einen torusförmigen Auslaß (16) zu den Filterelementen (8) des Heißgasfilters (7) geführt werden.

10. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Filterelemente (8) des Heißgasfilters (7) im torusförmigen Auslaß (16) der Sedimentationskammer (15) angeordnet sind.

5

11. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Filterelemente (8) Filterkerzen oder Filtertüllen aus Metallfilz, Sintermetall oder poröser Keramikmasse verwendet werden.

10

12. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Filterelemente (8) durch Druckluftpulse von der Reingasseite her abgereinigt werden, wobei die Abreinigung bedarfsgesteuert in Abhängigkeit vom Filtrationswiderstand erfolgt.

15

13. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Erzeugung des Differenzdruckes durch einen temperaturfesten Ventilator, Verdichter oder einer Wasserstrahlpumpe (10) mit geschlossenem Kreislauf im feuchten Abgasstrom oberhalb des Taupunktes oder nach Auskondensation des Wasserdampfes oder durch einen druckluftbetriebenen Ejektor nach dem Gaswäscher (12) oder durch den bei der Verdampfung der Sprühlösung in der Verdampfungszone (5) erzeugten Überdruck erfolgt.

20

25

14. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gaswäscher (12) ein mit niedrigem Druckverlust arbeitender Sprühturm mit im Kreislauf geführtem Wasser ist.

