



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.01.74 (P. 167 961)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.08.75

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

MKP C23f 1/00

Int. Cl.²
C23F 1/00

Twórca wynalazku: Ryszard Mellerowicz

Uprawniony z patentu: Fabryka Elementów Wyposażenia Budownictwa
„Metalplast — Oborniki Wlkp.”, Oborniki
Wielkopolskie (Polska)

Sposób trawienia metali z wykorzystaniem roztworów potrawiennych do otrzymywania chlorków metali

1

Wynalazek dotyczy sposobu trawienia metali z wykorzystaniem roztworów potrawiennych do otrzymywania chlorków metali. Znajduje on szczególne zastosowanie przy strawianiu zbędnych powłok metalowych oraz przy oczyszczaniu powierzchni metali przez trawienie.

Trawienie metali można prowadzić w różnych kwasach. Ostatnio coraz częściej trawi się metale w kwasie solnym, wykazującym wiele zalet. Kwas solny posiada jednak tę wadę, że chlorowódz tworzy z wodą azeotrop ujemny o składzie 20,24% chlorowodoru. Dla roztworów bardziej stężonych od stężenia azeotropowego wraz z przyrostem stężenia kwasu bardzo szybko wzrasta prężność par chlorowodoru nad roztworem, co jest szkodliwe dla obsługi wanien oraz dla oprzyrządowania i konstrukcji wytrawialni. Z tego powodu do trawienia metali używa się zazwyczaj kwasu solnego o stężeniu nie przekraczającym 18—24%, a wszelkie straty roztworu w czasie trawienia uzupełnia się kwasem solnym o stężeniu do 28%.

Obecne sposoby trawienia metali najpełniej przedstawić można na przykładzie ocynkowni. W ocynkowniach do trawienia stali w celu oczyszczenia powierzchni przed ocynkowaniem używa się kwasu solnego o stężeniu 18—24%. Po zużyciu kwasu solnego, który już zbyt słabo trawi stal, używany jest jeszcze do strawiania zbędnych powłok cynkowych. Produktem trawienia

2

stali i zbędnych powłok cynkowych jest mieszanina chlorku żelazawego i chlorku cynkowego zawierająca resztki kwasu solnego, którą zobojętnia się wapnem w neutralizatorze.

W większych ocynkowniach roztwory po trawieniu stali są regenerowane. Istnieje kilka metod regeneracji roztworów potrawiennych. Większość z nich polega na termicznym rozpadzie wodnego roztworu chlorku żelazawego na tlenek żelaza i gazowy chlorowódz. Chlorowódz pochłaniany jest w wodach płuczających i powstający w ten sposób kwas solny zawracany jest do trawienia. Produktem ubocznym regeneracji jest tlenek żelazowy. Metody te są skuteczne, ale wymagają stosowania wysokich temperatur i skomplikowanej, kosztownej aparatury. Ostatnio została opracowana metoda regeneracji roztworu po trawieniu stali, polegająca na bezkatalitycznym, ciśnieniowym utlenianiu tlenem z powietrza chlorku żelazawego do żelazowego, hydrolizie chlorku żelazowego na wodorotlenek żelazowy i kwas solny oraz odparowaniu i absorpcji chlorowodoru. Regeneracja zachodzi przy stosunkowo niskiej temperaturze około 160°, ale wymaga stosowania dużego ciśnienia i skomplikowanej aparatury.

Opisane metody regeneracji są przeznaczone wyłącznie dla roztworu po trawieniu stali, natomiast nie nadają się do regeneracji roztworów po trawieniu innych metali. W ocynkowniach

stosujących regenerację kwasu solnego zużytego w procesie trawienia stali, zbędne powłoki cynkowe są najczęściej trawione w świeżym kwasie solnym o stężeniu 18–24%. Otrzymany roztwór potrawienny zawiera 20–30% chlorku cynkowego, 2–3% kwasu solnego i 1–2% chlorku żelazowego pochodzącego z trawienia warstw stopowych między żelazem i cynkiem. Roztwór ten ze względu na swe rozcieńczenie jest trudnym do zbycia odpadem i często po zobojętnieniu wapnem jest wyrzucany.

Stan faktyczny jest więc taki, że w ocynkowniach produktem ubocznym trawienia metali i strawiania zbędnych powłok metalowych za pomocą kwasu solnego są rozcieńczone roztwory chlorków metali, będące ściekami bardzo szkodliwymi i trudnymi do oczyszczenia. W większych ocynkowniach stosujących regenerację roztworu potrawiennego po trawieniu stali problemem jest zagospodarowanie rozcieńczonego roztworu chlorku cynkowego powstającego przy strawianiu zbędnych powłok cynkowych. Do zobojętniania ścieków oraz wytrącania osadów wodorotlenków metali trzeba używać znacznego nadmiaru wapna. Powstające w neutralizatorze osady wodorotlenków i zasadowych chlorków metali są odpadem bardzo kłopotliwym do utylizacji. Są one najczęściej spuszczone do dołów, gdzie stanowią potencjalne zagrożenie dla środowiska naturalnego i przenikają powoli do wód gruntowych.

Wypływające z neutralizatora zobojętnione ścieki, będące roztworem chlorku wapniowego zanieczyszczonego resztkami toksycznego chlorku cynkowego trafiają do wód bieżących i powodują zagrożenie dla życia biologicznego. Niezależnie od niewymiernych szkód spowodowanych zanieczyszczeniem środowiska naturalnego, dotychczasowe sposoby trawienia metali powodują duże straty ekonomiczne w ocynkowniach, gdyż tracone są duże ilości chlorków cynku i żelaza, a do zobojętniania ścieków używa się dużych ilości wapna. Stan taki ma też miejsce przy trawieniu w kwasie solnym innych, niekiedy cennych metali.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu trawienia metali, który wyeliminowałby wady występujące w dotychczasowych sposobach trawienia metalu oraz zapewniłby otrzymanie z roztworów potrawiennych chlorków metali w postaci stężonych roztworów lub w stanie krystalicznym, stanowiących pełnowartościowe produkty handlowe i nadających się do dalszego użytkowania.

Cel ten został osiągnięty przez zastosowanie do trawienia metali kwasu solnego z dodatkiem chlorku metalu w takiej ilości, by sumaryczne stężenie anionów chlorku było większe od 250 g/l, najkorzystniej 300–400 g/l, przy czym roztwór podczas trawienia uzupełnia się kwasem solnym o stężeniu powyżej 300 g/l, oraz przez zastosowanie do zobojętniania resztek kwasu solnego w roztworze potrawiennym, celem uzyskania stężonego roztworu chlorku metalu w zależności od rodzaju trawionego metalu, złomu, popiołu lub tlenku metalu, względnie też zamiast zobojętnia-

nia roztwór potrawienny nasyca się chlorowodem lub kwasem solnym o stężeniu powyżej 300 g/l.

Dodatek chlorku metalu do kwasu solnego pozwala na otrzymanie stężonego roztworu chlorku metalu przy niskim, nieszkodliwym dla otoczenia stężeniu kwasu solnego w roztworze, nie przekraczającym 200 g/l.

W czasie trawienia zachodzą najrozmaitsze straty wynikające z: parowania, wynoszenia cieczy na powierzchni wyciąganych przedmiotów, porywania mgły i kropelek, cieczy przez instalację odciągową, różnych przecieków i innych ubytków. Aby utrzymać w czasie trawienia odpowiednio wysokie stężenie anionów chloru, roztwór trawiący uzupełnia się za pomocą kwasu solnego o stężeniu powyżej 300 g/l. W procesie trawienia zachodzi wtedy nawet minimalne zażycie roztworu spowodowane tym, że skład parującej fazy gazowej w miarę spadku stężenia kwasu solnego w roztworze i oddalaniu się składu fazy ciekłej od składu azeotropowego, coraz bardziej różni się od składu fazy ciekłej, zawierając proporcjonalnie coraz więcej wody, a mniej chlorowodoru.

Po skończonym trawieniu resztki kwasu solnego zobojętnia się za pomocą złomu, popiołu lub tlenku metalu. Pozwala to na dalszy wzrost stężenia chlorku metalu. O użyciu do zobojętniania złomu, popiołu lub tlenku decydują względy ekonomiczne. Zastosowanie wynalazku nie wymaga żadnych nakładów finansowych. Stężone roztwory potrawienne uzyskuje się w tych samych instalacjach, w których następuje powstanie roztworów rozcieńczonych. W przeliczeniu na substancję suchą wydajność trawienia nie ulega zmianie, otrzymuje się w sposób bezinwestycyjny oraz bezścisłkowy mniejszą objętość ale za to bardziej stężonego roztworu potrawiennego.

Tak więc zastosowanie trawienia metali i strawiania zbędnych powłok metalowych kwasu solnego z dodatkiem chlorku metalu dało nadspodziewanie dobre rezultaty w postaci otrzymania zamiast ścieków stężonych roztworów chlorków metali, które po zobojętnieniu resztek kwasu solnego stanowią pełnowartościowe produkty nadające się do wykorzystania w innych procesach technicznych.

Przy pewnych nakładach finansowych i dodatkowej aparaturze zamiast zobojętniania roztwór potrawienny nasyca się chlorowodem lub kwasem solnym o stężeniu powyżej 300 g/l, co powoduje wytrącanie się krystalicznego chlorku metalu. Krystalizacja jest spowodowana zmniejszeniem się rozpuszczalności chlorku metalu w miarę wzrostu stężenia kwasu solnego w roztworze. Krystaliczny chlorek metalu oddziela się od roztworu i poddaje suszeniu. Roztwór nasycony chlorowodem zawraca się ponownie do trawienia.

Opisany sposób pozwala na regenerację roztworu potrawiennego w temperaturze otoczenia w prostej aparaturze i otrzymanie jako produktu ubocznego cennego krystalicznego chlorku metalu. Metoda jest szczególnie skuteczna wtedy,

gdy rozpuszczalność chlorku metalu w wodzie nie przekracza stężenia 50–60%. Umożliwia ona regenerację roztworu potrawnego nie tylko po trawieniu stali ale także po trawieniu lub strawianiu zbędnych powłok innych metali, czego nie można było osiągnąć przy pomocy dotychczasowych sposobów regeneracji.

Dzięki zastosowaniu tej metody uzyskuje się jako produkt uboczny krystaliczny chlorek metalu bez potrzeby kosztownego i skomplikowanego odparowywania. Źródłem gazowego chlorowodoru używanego do nasycania roztworu potrawnego może być rozpad termiczny wodnego roztworu chlorku żelazawego lub jakiegokolwiek inny znany już sposób wytwarzania gazowego chlorowodoru.

Praktyczne zastosowanie wynalazku zostało przedstawione poniżej na przykładach strawiania zbędnych powłok cynkowych oraz trawienia stali.

Przykład I. Przedmioty wadliwe ocynkowane oraz zawieszki trawi się w mieszaninie zawierającej 200 g/l kwasu solnego oraz 230 g/l chlorku cynkowego. Roztwór podczas trawienia uzupełnia się technicznym kwasem solnym o stężeniu 28%. Resztki kwasu solnego w roztworze potrawnym zobojętniane są za pomocą popiołów cynkowych, powstających w procesie ocynkowania ogniowego na powierzchni ciekłego cynku. Otrzymany w ten sposób roztwór zawiera 40–42% chlorku cynkowego oraz 1–2% chlorku żelazawego, odpowiada swym składem odpowiedniej normie i jest produktem handlowym, znajdującym się w obrocie chemicznymi. Gdy wymagają tego okoliczności można roztwór w znany sposób oczyszczać od żelaza i innych zanieczyszczeń.

Część otrzymanego roztworu chlorku cynkowego używa się do sporządzania następnego roztworu trawiącego przez zmieszanie z 28% kwasem solnym w wyniku czego mieszanina trawiąca zawiera ponownie 200 g/l kwasu solnego oraz 230 g/l chlorku cynkowego. Przez stosowanie do sporządzania mieszaniny trawiącej i uzupełniania strat roztworu kwasu solnego o wyższym stężeniu można uzyskać roztwory chlorku cynkowego o stężeniu do 850 g/l.

Przykład II. Do trawienia stali używa się mieszaninę trawiącą zawierającą 200 g/l kwasu solnego oraz 200 g/l chlorku żelazawego. Roztwór podczas trawienia uzupełnia się za pomocą 28% kwasu solnego. Po znacznym spadku stężenia kwasu solnego z wanny odlewa się taką część wyczerpanego roztworu i wlewa się na jego miejsce 28% kwas solny, że mieszanina zawiera ponownie 200 g/l kwasu solnego oraz 200 g/l chlorku żelazawego.

Odlaną część roztworu potrawnego zobojętnia się zależnie od dalszego przeznaczenia złomem żelaza lub tlenkiem żelazowym. Otrzymany roztwór zawiera 540 g/l chlorku żelazawego lub mieszaniny chlorku żelazawego i żelazowego i może służyć do otrzymywania chlorku żelazowego, lub znaleźć inne zastosowanie.

Przykład III. Do trawienia stali używa się

mieszaninę trawiącą zawierającą 190 g/l kwasu solnego oraz około 200 g/l chlorku żelazawego. Roztwór podczas trawienia uzupełnia się za pomocą kwasu solnego o stężeniu 28%. Roztwór potrawniowy zawiera 70 g/l kwasu solnego i 400 g/l chlorku żelazawego. Przez roztwór potrawniowy przepuszcza się gazowy chlorowódor. W czasie nasycania roztworu gazowym chlorowodem wytrąca się krystaliczny osad chlorku żelazawego. Roztwór zregenerowany zawiera 190 g/l kwasu solnego i około 240 g/l chlorku żelazawego. Niezabsorbowany gazowy chlorowódor dołącza się do oparów z instalacji odciągowej.

Otrzymany roztwór rozcieńcza się mieszaniną otrzymaną przez zmieszanie kwasu solnego 28% z kwasem powstającym przy absorpcji chlorowodoru z oparów pochodzących z instalacji odciągowej, tak iż mieszanina trawiąca zawiera ponownie 190 g/l kwasu solnego i 200 g/l chlorku żelazawego. Otrzymany krystaliczny chlorek żelazawy oddziela się od roztworu i poddaje suszeniu. Ponieważ w procesie trawienia szybkość powstawania chlorku żelazawego jest większa od szybkości wzrostu rozpuszczalności chlorku żelazawego spowodowanej spadkiem stężenia kwasu solnego w roztworze aby zapobiec krystalizacji chlorku żelazawego w wannie korzystne jest uzupełnianie strat roztworu w czasie trawienia nie tylko za pomocą 28% kwasu solnego ale także co pewien czas wodą. Po znacznym wzroście stężenia zanieczyszczeń zawartych w roztworze roztwór potrawniowy zobojętnia się analogicznie jak w przykładzie 2 i sprzedaje jako stężony roztwór chlorku żelazawego.

Wynalazek może znaleźć szerokie zastosowanie wszędzie tam, gdzie występuje chemiczna powierzchninowa obróbka metali. Szczególne zastosowanie może znaleźć przy strawianiu zbędnych powłok metalowych, zwłaszcza cynkowych i aluminowych oraz przy trawieniu różnych metali.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób trawienia metali z wykorzystaniem roztworów potrawnych do otrzymywania chlorków metali, **znamienny tym**, że do trawienia metali używa się kwasu solnego z dodatkiem takiej ilości chlorku metalu, że sumaryczne stężenie anionów chlorku w mieszaninie trawiącej jest większe od 250 g/l, najkorzystniej 300–400 g/l, przy czym roztwór podczas trawienia uzupełnia się kwasem solnym o stężeniu powyżej 300 g/l, a po skończonym procesie trawienia zobojętnia się resztki kwasu solnego w celu uzyskania stężonego roztworu chlorku metalu za pomocą metalu złomu, popiołu lub tlenku tego metalu.

2. Sposób trawienia metali z wykorzystaniem roztworów potrawnych do otrzymywania chlorków metali, **znamienny tym**, że zamiast zobojętnienia roztwór potrawniowy nasycy się chlorowodem lub kwasem solnym o stężeniu powyżej 300 g/l, a następnie wytrącony osad krystalicznego chlorku metalu oddziela się od roztworu i suszy, sam zaś roztwór zwraca się do procesu trawienia.