



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21.I.1967 (P 118 631)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 3.VII.1968

Kl. 40 a, 15/00

MKP C 22 b

15/00

UKD 669.33



Współtwórcy wynalazku: inż. Józef Szymański, mgr inż. Janusz Paca-
łowski, inż. Artur Wawrzak, inż. Tadeusz
Wronka, Tadeusz Nestorowicz

Właściciel patentu: Zakłady Hutniczo-Przetwórcze Metali Nieżelaznych
„Hutmen”, Wrocław (Polska)

Sposób uprzydatniania miedzi szybowej wtórnej do produkcji stopów miedzi cynowo-ołowiowo-cynkowych lub cynowo-ołowi- owych

1
Przedmiotem wynalazku jest sposób uprzydatniania miedzi szybowej wtórnej do produkcji stopów miedzi cynowo-ołowiowo-cynkowych lub cynowo-ołowiowych.

Wytwarzana w piecach szybowych miedź szybowa wtórna z odpadów metalurgicznych i złomów o dużym stopniu zanieczyszczenia posiada wagowy skład chemiczny: 5—16% Sn, 1—6% Pb, 0—6% Zn, 0—1,5% Ni oraz zanieczyszczenia maksymalne 0,7% Sb, 3% Fe, 0,2% Si, 0,3% Al, 0,1% As, 0,001% Bi i 0,2% O₂, resztę stanowi miedź.

Miedź ta ze względu na zbyt wysokie zanieczyszczenia nie może być bezpośrednio stosowana do stopów normowanych i dlatego poddawana jest procesowi konwertowania. W procesie tym otrzymuje się miedź konwertorową zawierającą minimum 98,3% Cu, z równoczesnym usuwaniem Sn, Pb, Zn i Ni jako zanieczyszczeń częściowo do pyłów, a częściowo do żużla.

Dotychczas powszechnie na całym świecie stosowanym sposobem odzysku miedzi z metalurgicznych odpadów i złomów o dużym stopniu zanieczyszczenia jest ich przerób w piecu szybowym na miedź szybową, z której następnie w procesie konwertowania uzyskuje się miedź konwertorową.

Ujemną cechą przedstawionego sposobu jest to, że miedź z miedzi szybowej odzyskiwana jest maksymalnie jedynie w 86% oraz, że w trakcie

2
tego procesu miedzi innymi usuwana jest cyna, trzykrotnie droższa od miedzi. Cyna przechodzi do niskowartościowych pyłów, a częściowo do żużla lub w straty bezpowrotne.

3
Poważne te wady zostają wyeliminowane całkowicie przez zastosowanie sposobu według wynalazku.

4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
Celem niniejszego wynalazku jest uprzydatnienie miedzi szybowej wtórnej dla umożliwienia zastosowania jej, jako wsadu do produkcji brązów przy minimalnych stratach cyny, miedzi i ołowiu lub cynku, z równoczesnym usuwaniem pozostałych składników stanowiących zanieczyszczenia dla tej grupy stopów, a zadaniem wynalazku jest opracowanie procesu technologicznego do realizacji tego celu.

16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
Istota wynalazku polega na przetopieniu miedzi szybowej wtórnej pod pokryciem w temperaturze około 1150°C, i usunięciu z roztopionej kąpieli szkodliwych zanieczyszczeń stosując w atmosferze redukcyjnej przy pomocy odpowiednio dobranych topników kolejno czynności nasiarczania i utleniania, ekstrakcję żużlową, odsiarczanie, utlenianie i odtlenianie, w wyniku czego otrzymuje się miedź zawierającą jako zanieczyszczenie jedynie 0,5% Fe, 0,08% Sb, 0,05% Si, 0,005% Al, 0,05% P, 0,01% As i 0,001% Bi, co umożliwia bezpośrednie zastosowanie jej do produkcji brązów odlewniczych cynowo-cynkowo-ołowiowych lub ołowiowo-cynowych.

Zgodnie z przedmiotem wynalazku otrzymaną z pieca szybowego miedź szybową wtórną o składzie 5–16% Sn, 1–6% Pb, 0–6% Zn, 0–1,5% Ni oraz zanieczyszczenia 0,7% Sb, 3% Fe, 0,2% Si, 0,3% Al, 0,1% As, 0,001% Bi, 0,2% O₂, reszta Cu, przetapia się w piecu płomiennym, tyglowym lub elektrycznym pod pokryciem suchego węgla drzewnego. Po stopieniu w temperaturze około 1150°C i wymieszaniu kąpieli pobiera się próbkę do analizy celem ustalenia zawartości Fe i Sb, a następnie ściąga zebrany na powierzchni żużel i przystępuje do usuwania zanieczyszczeń.

Przy zawartościach Fe powyżej 1,2%, a Sb powyżej 0,3% usuwa się nadmiar żelaza i antymonu przez nasiarczenie kąpieli za pomocą wprowadzenia na jej powierzchnię topnika o składzie siarczek sodu lub potasu i węglan sodu (Na₂S lub K₂S + Na₂CO₃) zmieszany w stosunku 1:1 w ilości 3–10% wagowych wsadu, w zależności od zawartości usuwanych składników. Kąpiel miesza się z roztopionym topnikiem w czasie 10–60 min. w zależności od ilości zawartego w kąpieli żelaza i antymonu, utrzymując temperaturę około 1200°C.

Następnie zgarnia się żużel i przeprowadza proces utleniania pozostałej ilości żelaza, aluminium, krzemu, fosforu i arsenu oraz ewentualnie cynku pokrywając kąpiel topnikiem utleniającym o składzie 20–60% azotanu potasu (KNO₃), 5–30% chloranu potasu (KClO₃) i 10–50% tlenku miedzi (Cu₂O) w ilości 1–3% wagowych wsadu, zależnie od ilości zawartych w stopie zanieczyszczeń. Czas rafinacji przy intensywnym mieszaniu kąpieli z topnikiem zależy od temperatury kąpieli i zawartości zanieczyszczeń i wynosi 30–120 min. w temperaturach 1150–1300°C.

Usunięcia z kąpieli pozostałych tlenków dokonuje się metodą ekstrakcji żużlowej, wprowadzając w miejsce pokrycia utleniającego topnik oczyszczający w składzie 20–60% boraksu (Na₂B₄O₇ · 10 H₂O), 20–60% węglanu sodu, 10–40% piasku oraz 5–20% fluorytu, łącznie w ilości 2–7% wagowych wsadu. Oczyszczanie prowadzi się przez wiązanie tlenków w złożone krzemiany, gliniany

sodu oraz przez rozpuszczanie w topniku. Proces oczyszczania można przyspieszyć przez intensywne mieszanie kąpieli lub skuteczniej jeszcze przez jej przedmuchiwanie gazem obojętnym na przykład azotem.

Pozostałości siarki usuwa się dodatkami 0,02–0,1% magnezu wprowadzanym na dno kąpieli z równoczesnym jej podgrzaniem do temperatury 1300°C. Z tak wykonanej kąpieli ściąga się żużel, pokrywa ją warstwą węgla drzewnego i odtlenia miedzią fosforową w ilości 0,02–0,05% wagowych fosforu od wsadu a następnie odlewa do form, lub też po oznaczeniu składu chemicznego kąpieli uzupełnia składnikami stopowymi w celu bezpośredniego otrzymania wymaganego stopu.

Otrzymany po tych zabiegach stop posiada skład chemiczny w granicach 5–14% Sn, 1–6% Pb, 0–3% Zn oraz maksymalne zanieczyszczenia 0,08% Sb, 0,5% Fe, 0,05% Si, 0,005% Al, 0,05% P, 0,01% As, 0,001% Bi, resztę stanowi miedź. Stop ten głównie w zależności od zawartości cyny uzupełnia się złomowymi składnikami stopowymi uzyskując w miarę potrzeby brązy cynowo-cynkowo-olowiowe lub cynowo-olowiowe.

W przypadku jednakże gdy z wykonanej analizy składu chemicznego miedzi szybowej wtórnej wynika, że zawartość Fe nie przekracza 1,2%, a Sb 0,3% (przedstawiony wyżej proces ulega uproszczeniu w ten sposób, że kąpiel przykrywa się topnikiem o składzie 60% boraksu, 30% węglanu sodu i 10% chlorku sodu, stanowiących łącznie około 1,5% wagowych wsadu.

Następnie kąpiel przedmuchuje się sprężonym powietrzem przez okres 10–30 min., ściąga żużel, przykrywa węglem drzewnym i odtlenia dodatkami miedzi fosforowej w ilości 0,1% wagowych fosforu od wagi wsadu. Po oznaczeniu składu chemicznego kąpieli uzupełnia się ją wymaganymi składnikami stopowymi lub odlewa do form.

Wykonane przykładowo sposobem według wynalazku stopy brązy mają skład chemiczny i własności mechaniczne podane poniżej.

Nazwa stopu	Skład chemiczny					Własności mechaniczne średn.			
		Cu	Sn	Zn	Pb	piasek		kokila	
						Rm kg/mm ²	A 5%	Rm kg/mm ²	A 5%
brąz cynowo-olowiowy	wg PN	reszta	9-11	do 0,5	9-11	16,0	3	18	6
	otrzymano	80,42	9,18	0,36	9,04	20,5	10,7	20,6	6,2
brąz cynowo-olowiowy	wg PN	reszta	4-6	do 0,5	23-26	12	4	14	6
	otrzymano	72,68	4,77	0,48	23-28	14,9	13,2	17,1	12,0
brąz cynowo-cynkowo-olowiowy	wg PN	reszta	3,5-5,5	2,0-6,0	14-20	15	5	—	—
	otrzymano	72,78	5,18	4,71	17,05				
brąz cynowo-cynkowo-olowiowy (spiż)	wg PN	reszta	4-6	4-6	4-6	15,0	6,0	18,0	4,0
	otrzymano	84,97	4,60	5,01	4,56	15,4	10,7	20,8	17,1

Jak to wynika z przedstawionych przykładowo danych, sposób według wynalazku zamiast połączonego z dużymi stratami przerobu miedzi szybowej wtórnej na miedź, umożliwia znacznie ko-

rzystniejsze zastosowanie jej bezpośrednio do produkcji brązów cynowo-cynkowo-olowiowych lub cynowo-olowiowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób uprzydatniania miedzi szybowej wtórnej do produkcji stopów miedzi cynowo-ołowiowo-cynkowych lub cynowo-ołowiowych, **znamienny tym**, że miedź szybową wtórną o składzie 5—16% Sn, 1—6% Pb, 0—6% Zn, 0—1,5% Ni oraz zanieczyszczeniach maksymalnych 0,7% Sb, 3% Fe, 0,2% Si, 0,3% Al, 0,1% As, 0,001% Bi, 0,2% O₂, reszta miedź, przetapia się pod pokryciem w temperaturze około 1150°C, ściągą z kąpieli żużel i usuwa nadmiar żelaza i antymonu przez nasiarczanie za pomocą stanowiącej 3—10% wagowych wsadu mieszaniny siarczku sodu lub potasu z węglanem sodu w stosunku 1:1 w temperaturze około 1200°C, po czym zgarnia się żużel i prowadzi proces utleniania pozostałej ilości żelaza oraz aluminium, krzemu, fosforu i arsenu lub cynku stosując topnik utleniający o składzie 20—60% azotanu potasu, 5—30% chloranu potasu, 10—50% tlenku miedzi, stanowiący łącznie około 3% wagi wsadu, w temperaturze 1150—1300°C w czasie 30—120 min. przy intensywnym mieszaniu kąpieli, zgarnia żużel po czym usuwa się tlenki metali przez dodanie do kąpieli topnika o składzie 20—60% boraksu (Na₂B₄O₇ · 10 H₂O), 20—60% węglanu sodu, 10—40% piasku oraz 5—20% fluorytu,

stanowiącego łącznie 2—7% wagi wsadu, przy czym kąpiel miesza się mechanicznie lub przez przedmuchiwanie gazem obojętnym, pozostałości zaś siarki usuwa się dodatkiem magnezu w ilości 0,02—0,1% od wagi wsadu, wprowadzanym na dno kąpieli z równoczesnym jej podgrzaniem do temperatury 1300°C, zgarnia żużel, pokrywa kąpiel warstwą węgla drzewnego i odtlenia miedzią fosforową w ilości 0,02—0,05% wagowych fosforu od wsadu i odlewa do form lub też po oznaczeniu składu chemicznego kąpieli uzupełnia składnikami stopowymi w celu bezpośredniego otrzymania wymaganego stopu.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, mająca zastosowanie w przypadku gdy w miedzi szybowej wtórnej zawartość żelaza jest niższa od 1,2%, a antymonu niższa od 0,3%, **znamienna tym**, że rafinację prowadzi się wyłącznie przez przykrycie kąpieli topnikiem o składzie 60% boraksu, 30% węglanu sodu i 10% chlorku sodu, stanowiących łącznie około 1,5% wagowych wsadu, zgarnia żużel, przykrywa kąpiel węglem drzewnym i odtlenia dodatkiem miedzi fosforowej w ilości 0,1% wagowych fosforu od wsadu, a po oznaczeniu składu chemicznego uzupełnia składnikami stopowymi lub odlewa do form.