

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58127

Patent dodatkowy
do patentu _____

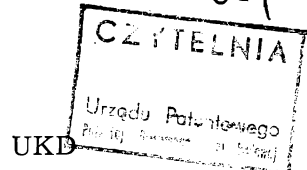
Zgłoszono: 15.XI.1966 (P 117 373)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.IX.1969

Kl. 40 a, 25/06

MKP C 22 b 25/06



Współtwórcy wynalazku: inż. Witold Kwiecień, mgr inż. Stefan Zieliński, mgr inż. Krystyna Żłobińska
Właściciel patentu: Zakłady Cynkowe „Silesia” Przedsiębiorstwo Państwowe, Katowice—Wełnowiec (Polska)

Sposób odzyskiwania metali niskotopliwych i ich stopów przylegających do metali o wyższej temperaturze topnienia, zwłaszcza stopów łożyskowych z panewek stalowych

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób odzysku metali i ich stopów o niskiej temperaturze topnienia przylegających do metali o wyższej temperaturze topnienia w kąpeli soli metali lekkich a zwłaszcza chlorku wapnia i chlorku sodu. Wynalazek dotyczy zwłaszcza odzysku metali i ich stopów o niskiej temperaturze topnienia jak cyna, ołów, cynowe stopy łożyskowe, lutowia i innych pod warunkiem, że ich temperatura topnienia jest niższa od metalicznej osnowy do której przylegają lub są zmieszane.

Dotychczas stosowany sposób odzysku metali niskotopliwych i ich stopów przylegających do metali o wyższej temperaturze topnienia polega na tym, że na przykład stop łożyskowy na bazie cyny lub ołowiu z panewek stalowych, brązowych lub mosiężnych albo chłodnice samochodowe ładuje się przeważnie do pieca płomienno-
20 z pochyłym trzonem i nagrzewa cały materiał do temperatury wyższej od temperatury topnienia odzyskiwanego stopu.

Przygotowany uprzednio złom na przykład chłodnice samochodowe w piecu po osiągnięciu właściwej temperatury przewraca się gracją hutniczą przez okno wsadowe w celu spowodowania ściekania roztopionego metalu (lutowia) z poszczególnych elementów chłodnic lub panewek.

W czasie ściekania płynnego metalu jego część przylega do niżej położonych warstw metalu o
30 wyższej temperaturze topnienia i pozostaje z tego

2 powodu uwieczona. Część już ciekłego lutowia przeważnie pozostaje uwieczona we wgłębieniach elementów chłodnic.

5 Zasadniczą wadą tego sposobu jest powstawanie znacznej ilości zgarów przez utlenianie nagrzewanego wsadu oraz w czasie spływania płynnego metalu po pochyłym trzonie. Odzyskiwane stopy zmieniają skład chemiczny i przeważnie zmniejsza się ilość składników o większym powinowactwie do tlenu. Ponadto wadą tego sposobu jest nierównomierny rozkład temperatur w piecu hutniczym co powoduje niecałkowity odzysk metalu lub stopu o niższej temperaturze topnienia przylegającego do metalu o wyższej temperaturze topnienia.

15 Fakt ten powoduje, że metal lub stop o wyższej temperaturze topnienia zawiera znaczne ilości metalu lub stopu o niższej temperaturze topnienia.

20 Metoda powyższa pozwala w praktyce przemysłowej na odzysk w postaci metalicznej od 50 do 70% wagowych metalu lub stopu o niskiej temperaturze topnienia w stosunku do całego metalu lub stopu przylegającego do metalu (osnowy) o wyższej temperaturze topnienia. Zabudowanie w piecu hutniczym rusztu potrząsalnego pozwala zwiększyć odzysk w granicach 80% wagowych.

30 Znany inny sposób polega na tym, że odtłuszczone i wysuszone odpady bimetale — stal — stop łożyskowy, zawierające cynę zanurza się w zamkniętych zbiornikach siatkowych do macie-

rzystego stopu łożyskowego o temperaturze do 500°C. Po dojściu wsadu do temperatury kąpeli płucze się w niej parokrotnie przez ruch pionowy zbiorników siatkowych, powodując tym samym rozpuszczenie się stopu łożyskowego w stopie macierzystym. Dla odzysku ze wsadu pozostałości stopu łożyskowego i pobiałą zanurza się go do ciekłego ołowiu o temperaturze do 500°C i po osiągnięciu przez wsad temperatury kąpeli płucze się go w ołowiu w celu usunięcia pozostałości stopu łożyskowego.

Następnie, dla usunięcia ołowiu ze wsadu zanurza się zbiorniki siatkowe ze wsadem do stopionej soli wodorotlenku sodowego z dodatkiem co pewien cykl azotanu sodowego i płucze się wsad aż do usunięcia ołowiu. Wsad po kąpeli wodorotlenku sodowego uwalnia się od resztek tego związku przez płukanie w gorącej wodzie po uprzednim ostygnięciu wsadu w zbiornikach siatkowych.

Wadą tego sposobu są znaczne straty macierzystego stopu łożyskowego w czasie odzysku stopu łożyskowego z panewek w postaci wypływających na powierzchnię niemetalicznych zgarów. Ponadto część stopu łożyskowego rozpuszczona w ołowiu nie nadaje się bezpośrednio do zużytkowania w postaci stopu łożyskowego a sama operacja rozpuszczania w ołowiu stopu łożyskowego pociąga za sobą straty metalicznego ołowiu, który musi być z kolei odzyskiwany.

Dotychczas znany sposób odzysku lutowni (spoiwa) z chłodziń polega na tym, że chłodzińce układają się poziomo w zbiornikach siatkowych zaopatrzonych w występy na wewnętrznych powierzchniach den i pokryw, przy czym przy wstrząśnięciu zbiornikiem następuje pionowy względem siebie przesuw elementów chłodziń rozluźnionych przy przejściu lutowni w stan ciekły po uprzednim nagraniu chłodziń do temperatury wyższej od temperatury topnienia lutowni a niższej od temperatury topnienia mosiądzu.

Pozostałe na chłodzińcach spoiwo usuwa się przez zanurzenie zbiorników siatkowych ze wsadem w kąpeli ołowiu o temperaturze około 500°C i parokrotnie w nim przepłukuje się wsad po osiągnięciu przez wsad temperatury około 500°C. Ciekły ołów rozpuszcza cynę i ołów z pozostałego na chłodzińcach lutowni. Z kolei wsad chłodzińce zawierający głównie w miejsce lutowni, ołów zanurza się do stopionego cynku o temperaturze niższej od temperatury parowania cynku i parokrotnie przepłukuje się wsad w kąpeli cynku metalicznego.

Na miejsce ołowiu we wsadzie wchodzi cynk. Tak oczyszczony od spoiwa wsad poddaje się paczkowaniu i przetapia się na mosiądz zawierający około 1% wagowy ołowiu i cyny. Ołów wzbogacony w cynę wykorzystywać można do produkcji stopów ołowiowo-cynowych, zaś cynk wzbogacony w ołów i cynę do produkcji brązów Cu-Sn-Zn-Pb.

Wadą tego sposobu odzysku zwłaszcza lutowni z chłodziń są straty lutowni w czasie odtapiania tego stopu z chłodziń oraz znaczne zużycie metalicznego ołowiu i cynku w czasie dalszych ope-

racji odzysku z chłodziń pozostałości lutowni. Stosowanie ołowiu w praktyce przemysłowej zgodnie z tym sposobem powoduje narażenia otoczenia na choroby zawodowe, ponieważ operacja odzysku pozostałości lutowni wymaga intensywnego płukania chłodziń w metalicznej kąpeli ołowiu.

Znany inny sposób odzysku cyny z odpadowej taśmy bimetalowej stal — stop — AlSn polega na tym, że odpady umieszczone w żelaznych koszach zanurza się do roztworu wodorotlenku sodowego o stężeniu 15% wagowych NaOH. Pierwszą porcję wprowadza się do roztworu o temperaturze około 20°C. Wielkość poszczególnych porcji dobiera się tak, aby pod koniec roztwarzania danej porcji temperatura roztworu wynosiła od 80 do 85°C.

Roztworzenie jednej porcji odpadów trwa kilkadziesiąt minut, przy czym za koniec roztwarzania przyjmuje się ustanie lub znaczne zmniejszenie wydzielania wodoru. Przed wprowadzeniem kolejnej porcji odpadów roztwór chłodzi się do temperatury około 50 do 55°C.

Zdolność roztworu do roztwarzania warstwy stopowej maleje w miarę przerobu kolejnych porcji odpadów i następuje spadek temperatury roztworu przed zakończeniem procesu roztwarzania warstwy AlSn. Wtedy podgrzewa się roztwór utrzymując temperaturę w granicach od 80 do 85°C. Proces roztwarzania prowadzi się w szczelnym reaktorze, zaopatrzonym w chłodzińcę zwrotną połączoną z kolumną wypełnioną pierścieniami Raschiga, które służą do zawracania porwanej z wodorem mgły. W wyniku procesu roztwarzania następuje rozdział składników odpadów na trzy różne fazy: odpady stalowe, metaliczną gąbkę cynową i roztwór glinianu sodowego. Przerobione w ten sposób odpady przeważnie zawierają na powierzchni przywierające resztki stopu i przyłączone do nich nieznaczne ilości gąbki cynowej.

Dla usunięcia tych resztek odpady po zdekantowaniu roztworu i gąbki cynowej zanurza się w 15% wagowo roztworze wodorotlenku sodowego i podgrzewa do temperatury 80—90°C aż do zaniku gazowania, po czym odpady płucze się wodą i suszy.

Roztwór NaOH po usunięciu resztek stopu służy następnie do procesu właściwego roztwarzania odpadów. Gąbkę cynową po odfiltrowaniu i przemyciu prasuje się w stanie wilgotnym, aby uchronić ją przed utlenieniem a następnie brykiety stapia się pod przykryciem ochronnym. Otrzymany roztwór glinianu sodowego zawiera około 170 g/l NaOH i od 120 do 130 g/l Al₂O₃. Z tego roztworu prowadzi się regenerację NaOH przez strącanie wodorotlenku glinowego dwutlenkiem węgla i kaustyfikację otrzymanego węglanu sodu mleczkiem wapiennym. Odpady stalowe zawierające od 0,01 do 0,08% wagowych Sn kieruje się do przetopu w piecach martenowskich.

Wadą tego sposobu jest tylko odzyskiwanie cyny a brak możliwości odzysku z panewek powleczonych stopem łożyskowym AlSn (70% wagowych Al) stopu o pełnym składzie chemicznym. Ponadto do odzysku cyny zużywa się znaczne ilość

ci wodorotlenku sodowego, które tylko w części są regenerowane.

Celem wynalazku jest usunięcie lub co najmniej zmniejszenie niedogodności powstałych w czasie odzysku metali niskotopliwych i ich stopów przeważnie przylegających do metali o wyższej temperaturze topnienia.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia lub co najmniej zmniejszenia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że metaliczne odpady lub złom metaliczny złożony z metalu lub stopu o niskiej temperaturze topnienia przylegającego do metalu lub stopu o wyższej temperaturze topnienia lub złom stanowiący mieszaninę metalu lub stopu o niskiej temperaturze topnienia z metalem lub stopem o wyższej temperaturze topnienia suszy się w celu usunięcia wilgoci i ładuje się do siatkowych koszy o średnicy oczek powyżej 1 mm w zależności od wielkości najdrobniejszej frakcji złomu poddawane go obróbce.

Wsad można także suszyć po jego załadowaniu do siatkowych koszy. Złom zawarty w siatkowych koszach zanurza się w kąpeli solnej zwłaszcza metali lekkich o niższym ciężarze właściwym od metalu lub stopu odzyskiwanego ze wsadu zawartego w koszu. Temperatura topnienia kąpeli powinna być niższa od temperatury 650°C a temperatura wrzenia poszczególnych składników kąpeli powyżej 1200°C.

Najkorzystniej jest stosować mieszaninę dwóch chlorków jak na przykład chlorku wapnia i chlorku sodu o składzie eutektycznym lub perytektycznym przeważnie o najniższej temperaturze topnienia. Kąpiel solna metali lekkich przed procesem odzysku metalu lub stopu o niskiej temperaturze topnienia poddaje się obróbce w celu odpędzenia wody związanej (higroskopijnej). Proces odzysku metali i stopów jest najkorzystniej prowadzić w sposób ciągły to jest z dna pieca spuszczać płynny metal a od góry jedynie zanurzać i wyciągać kosze ze wsadem. Proces odtapiania można prowadzić także w tyglu, przy czym wtedy najpierw dokonuje się odlania solnej kąpeli a następnie z dna tygla odlewa się płynny metal lub stop.

W czasie procesu odtapiania metali lub stopów korzystnie jest wstrząsać intensywnie siatkowym koszem na przykład przy pomocy wibratora aż do zmiany pozycji poszczególnych elementów wsadu w siatkowym koszu.

Temperaturę kąpeli solnej utrzymuje się powyżej temperatury topnienia metalu lub stopu albo fazy stopu metalicznego posiadającego najwyższą temperaturę topnienia a najkorzystniej powyżej 150°C temperatury topnienia.

Proces odtapiania niektórych stopów o niskiej temperaturze topnienia a zwłaszcza zawierających magnez powoduje zmianę składu chemicznego stopu, ponieważ na przykład metaliczny magnez może podlegać reakcji z chlorkiem sodu zgodnie ze wzorem: $2\text{NaCl} + \text{Mg} = \text{MgCl}_2 + 2\text{Na}$.

Przechodzenie magnezu i innych metali do kąpeli następuje aż do momentu ustalenia równowagi między kąpielą metalową zawierającą dany

metal lub tlenek metalu a kąpielą solną zawierającą chlorek tego metalu. Po ustaleniu równowagi skład odzyskiwanego stopu nie ulega zmianie.

Oddzielający się metal o niskiej temperaturze topnienia zbiera się na dnie pieca a wsad złożony z metalu lub stopu o wyższej temperaturze topnienia pozostaje w siatkowym koszu i po jego wyciągnięciu może być poddany dalszej przeróbce. Metal lub stop o wyższej temperaturze topnienia zawiera jedynie nieznaczne ilości metalu lub stopu o niskiej temperaturze topnienia.

Przedmiot wynalazku jest dokładniej wyjaśniony na podstawie jego przykładu wykonania.

Przykład. Metaliczne odpady lub złom metaliczny złożony z metalu lub stopu o niskiej temperaturze topnienia przylegającego do metalu lub stopu o wyższej temperaturze topnienia lub złom stanowiący mieszaninę złożoną z kawałków metalu lub stopu o niskiej i wyższej temperaturze topnienia suszy się przeważnie przez podmuchanie całego materiału suchym powietrzem.

Suchy wsad ładuje się do siatkowych koszy o średnicy oczek powyżej 1 mm. Wsad suszy się można także po jego załadowaniu do siatkowych koszy. Wsad składa się z zużytych lub wybrakowanych panewek oraz wiórów powstałych w czasie obróbki mechanicznej panewek. Stop o niskiej temperaturze to przeważnie — stop łożyskowy — posiada skład w % wagowych: Sn — 90%, Sb — 6%, Cu — 3% i Pb — 0,16%. Osnowę panewki stanowi stal. Jednocześnie z przygotowaniem wsadu tygiel grafitowy o pojemności 3 litrów poddaje się suszeniu w temperaturze około 150°C oraz w oddzielnym naczyniu, NaCl i CaCl_2 o zawartości 32% wagowych NaCl o temperaturze topnienia około 510°C w ilości 2 kg topi się w temperaturze 500°C, i odpędza wodę związaną (higroskopijną).

Operacje obróbki chlorków prowadzi się aż do uspokojenia kąpeli chlorków to znaczy do momentu odparowania wody. Sole pozbawione wody wlewa się do tygla, którego się podgrzewa do temperatury 600°C. Do kąpeli chlorków sodu i wapnia zanurza się wysuszone panewki i wióry umieszczone w siatkowym koszu.

Po osiągnięciu temperatury topnienia przez stop łożyskowy a zwłaszcza temperatury zbliżonej do temperatury kąpeli chlorków następuje odtapianie stopu łożyskowego. Stop łożyskowy jako cięższy, ścieka poprzez warstwę kąpeli chlorków na dno tygla i jest oddzielony od otoczenia kąpielą chlorków. W miejscu usuniętego stopu łożyskowego dostają się płynne chlorki, które powodują przez to ułatwienie oddzielania pozostałej części stopu łożyskowego ze stalowych panewek.

Dla ułatwienia i przyspieszenia oddzielania stopu łożyskowego od panewki stalowej porusza się lub wstrząsa siatkowym koszem w ciągu 5 minut. W czasie procesu odtapiania rdza znajdująca się na osnowie stalowej oraz inne zanieczyszczenia wypływają na powierzchnie kąpeli chlorków i nie przechodzą do płynnego stopu łożyskowego. Po około 20 minutach wyciąga się kosz z tygla, kąpiel chlorków odlewa się a pozostający na dnie stopiony stop łożyskowy odlewa się do formy że-

liwnej. Ciężar całkowitego wsadu wynosi 2500 g a waga uzyskanego stopu 409,0 g co stanowi 16,3% wagowych wsadu.

Uzyskany stop łożyskowy posiada w zasadzie skład chemiczny taki sam jak skład stopu używany do pokrywania panewek stalowych i z powodzeniem może być wykorzystany do powlekania panewek zwykle po drobnej korekcie jego składu. Panewki stalowe po ostudzeniu przemawia się wodą i przeważnie kieruje się do stapienia w piecu martenowskim, ale można je także po pewnej obróbce mechanicznej i cieplnej regenerować.

Zastosowanie sposobu odzyskiwania metali i stopów o niskiej temperaturze topnienia według wynalazku umożliwia prawie pełny odzysk tych metali i stopów od metalu lub stopów o wyższej temperaturze topnienia. Skład chemiczny odzyskiwanego metalu lub stopu nie ulega zmianom i w związku z tym odzyskane metale lub stopy nadają się do dalszego użytku w zasadzie bez dodatkowej obróbki.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odzyskiwania metali niskotopliwych i ich stopów przylegających do metali o wyższej temperaturze topnienia a zwłaszcza cynowych stopów łożyskowych z panewek stalowych, złożony z procesu suszenia wsadu, odtapiania metalu lub stopu o niższej temperaturze topnienia w zanurzeniu w roztopionych solach oraz przetapiania metalu lub stopu o wyższej temperaturze topnienia, **znamienny tym**, że po wysuszeniu i załadowaniu do siatkowego kosza o średnicy oczek powyżej 1 mm wsad zanurza się wraz z siatkowym koszem do kąpieli solnej metali lekkich, w istocie obojętnej w stosunku do obtapianych metali lub stopów a najkorzystniej złożonej z chlorku sodu i chlorku wapnia o temperaturze topnienia poniżej 650°C, po czym podgrzewa się wsad do temperatury wyższej od temperatury metalu lub stopu a najkorzystniej powyżej 150°C temperatury topnienia metalu lub stopu o niskiej temperaturze topnienia.