

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57 802

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 31.V.1965 (P 109 332)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 6.IX.1969

Kl. 40 a, 25/06

MKP C 22 b 125/06

CHYBIA
UKD

Urząd Patentowy

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Adam Przybysławski, mgr inż. Danuta Hanus

Właściciel patentu: Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice (Polska)

Sposób odzysku cyny z odpadowej taśmy bimetalowej stal — stop alumińowo-cynowy

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzysku cyny z odpadowej taśmy bimetalowej stal — żelazko-
wy stop alumińowy o wysokiej zawartości cyny.

Stopy alumińowo-cynowe znajdują ostatnio coraz większe zastosowanie jako nowe materiały łożyskowe. Wraz z produkcją tych stopów wyłania się problem przerobu i zagospodarowania odpadów produkcyjnych i złomu poamortyzacyjnego oraz odzysku z nich większości deficytowej cyny. Odpady zawierają oprócz żelaza około 3% cyny i około 7% glinu.

Dotychczas znany sposób otrzymywania aluminium polega na tym, że stopy alumińowe zawierające w szczególności takie metale jak krzem, tytan, lub żelazo, jak również odpady alumińowe lub metaliczne żużla alumińowe otrzymywane przy stapianiu aluminium poddaje się działaniu metali pomocniczych takich jak: cynk, cyna lub rtęć w temperaturze wyższej niż przerabiany metaliczny materiał alumińowy. Następnie z powstałego stopu wydziela się aluminium znanymi metodami. W przypadku stosowania kąpieli metalicznej cyny, aluminium oddziela się w procesie elektrolizy lub przez rozpuszczenie cyny, na przykład w ołowiu.

Niedogodnością tego sposobu są znaczne straty metalu pomocniczego w czasie odzysku aluminium oraz ewentualnie ołowiu, w którym rozpuszcza się z kolei cyna zawarta w utworzonym stopie alumińowo-cynowym.

Znany natomiast sposób odzysku cyny z odpa-

2

dów białej blachy polega na roztworzeniu powłoki cynowej w roztworze wodorotlenku sodu pod działaniem prądu lub bez działania prądu.

W roztworze wodorotlenku sodu następuje z jednej strony pasywacja żelaznej blachy oraz utlenianie cyny, która przechodzi do roztworu w postaci cynianu sodowego. Z roztworu wodorotlenku sodu odzyskuje się cynę na katodzie w postaci metalicznej gąbki lub litej blaszki cynowej.

Niedogodnością tego sposobu jest przechodzenie cyny do roztworu wodorotlenku sodu z którego z kolei cyna jest odzyskiwana na katodzie w wannach elektrolitycznych.

Celem wynalazku jest usunięcie lub co najmniej zmniejszenie niedogodności powstałych w czasie odzysku cyny z odpadowej taśmy bimetalowej stal-stop alumińowo-cynowy oraz opracowanie dogodnego sposobu odzysku cyny z innych stopów alumińowo-cynowych.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia lub co najmniej zmniejszenia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że odpady produkcyjne i złom poamortyzacyjny taśmy bimetalowej stop alumińowo-cynowy najkorzystniej po umieszczeniu go w koszu zanurza się porcjami w roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu od 10 do 20% wagowych NaOH i o temperaturze początkowej około 20°C. Dokonuje się w roztworze rozpuszczenie glinu oraz powstaje wodór „in statu nascendi”, który wytwarza środowisko re-

dukcyjne, przy czym cyna w miarę rozpuszczenia glinu odpada w postaci metalicznej gąbki z taśmy stalowej.

Proces rozpuszczenia glinu dokonuje się najkorzystniej w reaktorze szczelnie zamkniętym aż do uzyskania temperatury 85°C, dzięki realizacji reakcji egzotermicznej. Odpowiednią temperaturę osiąga się przez dobór odpowiedniej porcji odpadów w stosunku do roztworu wodorotlenku sodu. Po rozpuszczeniu glinu na porcji odpadów wyciąga się je, a roztwór chłodzi się do temperatury od 40 do 60°C i wprowadza się następnie do roztworu kolejną porcję odpadów, po czym prowadzi się proces rozpuszczania glinu aż do osiągnięcia temperatury 85°C wykorzystując ciepło reakcji, a przy zanurzeniu do roztworu ostatniej porcji odpadów po zmniejszeniu się wydzielania wodoru, roztwór podgrzewa się do temperatury 85°C.

Całkowita porcja odpadów, którą przerabia się w jednym litrze roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu od 10 do 20% wagowych NaOH wynosi około 0,85 kg przy udziale warstwy stopowej wynoszącej 10% wagowych i jest zależna od zawartości glinu w przerabianych odpadach. Po przerwaniu procesu wydzielania wodoru odcynowane odpady stalowe oddziela się od roztworu glinianu sodowego i gąbki cynowej i zadaje się dodatkowo w osobnym zbiorniku świeżym roztworem wodorotlenku sodowego o stężeniu od 10 do 20% wagowych NaOH i o temperaturze od 80 do 90°C, przy czym proces rozpuszczania glinu prowadzi się aż do zaniku gazowania, po czym uzyskany roztwór z procesu zawraca się do reaktora, w którym prowadzi się podstawowy proces rozpuszczania glinu z warstwy stopu aluminium-cynowego.

Jednocześnie z reaktora po usunięciu ostatniej porcji odpadów usuwa się metaliczną gąbkę cynową z roztworu glinianu sodowego, filtruje i przemycia się a następnie poddaje się ją przeróbce znany sposóbem. Roztwór węglanu sodowego uzyskany w czasie karbonizacji roztworu glinianu sodowego po regeneracji mlekiem wapiennym doprowadza się do koncentracji do 20% wagowych NaOH i zawraca się do roztworu rozpuszczającego glin z jednoczesnym wydzielaniem wodoru.

Sposób odzysku cyny według wynalazku przez chemiczne rozpuszczanie w roztworze wodorotlenku sodu z odpadów taśmy bimetalowej stal-stop aluminium-cynowy nieoczekiwanie umożliwia uzyskanie metalicznej gąbki cynowej, przy nieznacznym tylko przechodzeniu cyny do roztworu. Można to wyjaśnić tym, że kryształki cyny i glinu zachowują się jak elektrody mikroogniów zawartych, przy czym na cynie jako bardziej elektrododatniej przebiega proces katodowy (wydzielenie wodoru) utrudniający jej utlenianie i przechodzenie do roztworu. Tym samym powstający w procesie rozpuszczania wodór „in statu nascendi” wytwarza środowisko redukujące.

Sposób odzysku cyny z odpadowej taśmy bimetalowej stal-stop aluminium-cynowy według wynalazku polega na tym, że odpady produkcyjne i złom poamortyzacyjny taśmy bimetalowej stal-stop aluminium-cynowy zawierający oprócz żelaza średnio około 3% wagowych Sn i około 7% wagowych gli-

nu umieszcza się w koszach żelaznych, po czym zawartość kosza zanurza się w roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu od 10 do 20% wagowych NaOH i o temperaturze początkowej około 20°C. Roztwór wodorotlenku sodu znajduje się w reaktorze, który po zanurzeniu kosza z odpadami szczelnie zamyka się.

Reaktor zaopatrzony jest także w chłodnicę zwrotną, która służy do zawracania porywanej mgły z roztworu i oparów roztworu oraz węzownice służące do podgrzewania roztworu. W wyniku działania wodorotlenku sodu na odpady zachodzi egzotermiczny proces roztwarzania zawartego w stopie glinu w środowisku redukcyjnym. Następuje także intensywne wydzielanie wodoru i samorzutny wzrost temperatury powodujący coraz szybszy przebieg reakcji. Natomiast cyna w tych warunkach wydziela się w postaci luźnej metalicznej gąbki oddzielającej się od powierzchni odpadów. Taśma stalowa nie ulega działaniu roztworu wodorotlenku sodowego i zostaje tylko uwolniona od warstwy stopowej.

Całkowita ilość odpadów, która może być przerobiona w jednym litrze 15% roztworu powinna zawierać około 80—85 gramów warstwy stopowej co odpowiada 0,8—0,85 kg odpadów o zawartości warstwy stopowej 10% wagowych. Ze względu na duże ciepło reakcji ilość tę wprowadza się w dwu lub więcej porcjach zależnie od skali procesu oraz od zawartości i składu warstwy stopowej.

Wielkość poszczególnych porcji powinna być tak dobrana, aby pod koniec roztwarzania danej porcji temperatura roztworu wynosiła 80—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 40—60°C. Wprowadzanie zbyt dużej jednorazowej porcji odpadów prowadzi do gwałtownego przebiegu procesu i po przekroczeniu temperatury 80—85°C następuje wydzielenie znacznych ilości piany połączone z wyrzucaniem cieczy z reaktora. Zdolność roztworu do roztwarzania warstwy stopowej maleje w miarę przerobu kolejnych porcji odpadów i następuje spadek temperatury roztworu przed zakończeniem procesu roztwarzania warstwy.

Należy wówczas podgrzać roztwór utrzymując temperaturę w granicach 80—85°C.

W wyniku procesu roztwarzania następuje rozdział składników odpadów na trzy różne fazy: odpady stalowe, metaliczną gąbkę cynową i roztwór glinianu sodowego. Rozdział tych faz powinien nastąpić możliwie szybko, aby uprzedzić rozkład przesyconego roztworu glinianu sodowego, który rozpoczyna się po upływie kilku do kilkunastu godzin. Przerobione w ten sposób odpady mogą zawierać na powierzchni przywierające resztki stopu i przyłączone do nich nieznaczne ilości gąbki cynowej. Dla usunięcia tych resztek odpady po zdekantowaniu roztworu i gąbki zanurza się w 15% roztworze wodorotlenku sodu i podgrzewa do temperatury 80—90°C, aż do zaniku gazowania, a następnie płucze się wodą i suszy.

Roztwór wodorotlenku sodu po usunięciu resztek stopu używany jest ponownie do roztrawiania odpadów. Zawartość cyny w odcynowanych w ten sposób odpadach wynosi około 0,02%, co pozwala na stosowanie ich jako złomu do przetopu w piecach martenowskich.

Gąbkę cynową po odfiltrowaniu i przemyciu prasuje się w stanie wilgotnym, aby uchronić ją przed utlenieniem, a następnie stapia się pod przykryciem ochronnym na cynę metaliczną. Otrzymany roztwór glinianu sodu zawiera około 170 gramów na litr wodorotlenku sodu i 120—130 gramów na litr tlenku glinu.

Przepuszczając przez roztwór dwutlenek węgla wytrąca się z niego wodorotlenek glinu, który po odfiltrowaniu i przemyciu może być stosowany do wyrobu soli glinowych, względnie po wyprażeniu do tlenku glinu może służyć do wyrobu materiałów ściernych lub też może być kierowany do huty aluminium. Roztwór węglanu sodowego regeneruje się przez kaustyfikację mlekiem wapiennym i przez to uzyskuje się wodorotlenek sodu. Zregenerowany wodorotlenek sodu po doprowadzeniu do właściwej koncentracji zwraca się do przerobu odpadów taśmy bimetalowej stal-stop aluminium-cynowy.

Zużycie materiałów na jedną tonę odpadów taśmy bimetalowej stal-stop aluminium-cynowy o średniej zawartości warstwy stopowej 10% wagowych przerabianej sposobem według wynalazku wynosi: od 100 do 105 kg wodorotlenku sodu (przy założeniu 50% odzysku wodorotlenku sodu przez kaustyfikację), 220 do 230 kg dwutlenku węgla (przy założeniu 50% wykorzystania w procesie karbonizacji) i do 160 kg palonego wapna. Otrzymuje się około 900 kg odcynowanych odpadów, kilkanaście kilogramów cyny metalicznej i około 200 kg $Al(OH)_3$ oraz 95 Nm³ wodoru.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzysku cyny z odpadowej taśmy bimetalowej stal-stop aluminium-cynowy złożony z procesu ługowania odpadów w roztworze wodorotlenku sodu, przerobu metalicznej gąbki cynowej oraz karbonizacji powstałego roztworu glinianu sodowego i kaustyfikacji mlekiem wapiennym roztworu węglanu sodowego, **znamienny tym**, że odpady produkcyjne i złom poamortyzacyjny taśmy bimetalowej stal-stop aluminium-

wo-cynowy najkorzystniej po umieszczeniu go w koszu zanurza się porcjami w roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu od 10 do 20% wagowych NaOH i o temperaturze początkowej około 20°C, dokonuje się w środowisku redukcyjnym rozpuszczenia glinu z jednoczesnym odpadaniem cyny z taśmy stalowej w postaci metalicznej gąbki i wydzielaniem wodoru „in statu nascendi” najkorzystniej w reaktorze zamkniętym aż do uzyskania temperatury 85°C, którą osiąga się przez dobór odpowiedniej porcji odpadów w stosunku do roztworu wodorotlenku sodu, po czym po rozpuszczeniu glinu na porcji odpadów wyciąga się je a roztwór chłodzi się do temperatury od 40 do 60° i wprowadza się następnie do roztworu kolejną porcję odpadów i prowadzi się proces rozpuszczania glinu aż do osiągnięcia temperatury 85°C, wykorzystując ciepło reakcji lub podgrzewa się roztwór do tej temperatury, przy czym całkowita porcja odpadów, którą przerabia się w jednym litrze roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu od 10 do 20% wagowych NaOH wynosi około 0,85 kg przy udziale warstwy stopowej wynoszącej 10% wagowych i jest zależna od zawartości glinu w przerabianych odpadach, przy czym po przerwaniu procesu wydzielania wodoru odcynowane odpady stalowe oddziela się od roztworu glinianu sodowego i gąbki cynowej, zadaje się dodatkowo w osobnym zbiorniku świeżym roztworem wodorotlenku sodowego o stężeniu od 10 do 20% wagowych NaOH i o temperaturze od 80 do 90°C i proces rozpuszczania glinu prowadzi się aż do zaniku gazowania a roztwór z procesu zwraca się do reaktora, w którym prowadzi się podstawowy proces rozpuszczania glinu z warstwy stopu aluminium-cynowego podczas gdy jednocześnie z reaktora po usunięciu ostatniej porcji odpadów usuwa się metaliczną gąbkę cynową z roztworu glinianu sodowego, filtruje i przemycia się a następnie poddaje się ją przeróbce znanym sposobem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór węglanu sodowego uzyskany w czasie karbonizacji roztworu glinianu sodowego po regeneracji mlekiem wapiennym doprowadza się do koncentracji do 20% wagowych NaOH i zwraca się do roztworu rozpuszczającego glin z jednoczesnym wydzielaniem wodoru.