

⑤1

Int. Cl.:

C 22 c, 3/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 40 b, 3/00

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 2 415 041

⑫

Aktenzeichen: P 24 15 041.2

⑬

Anmeldetag: 26. März 1974

⑭

Offenlegungstag: 24. Oktober 1974

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: 27. März 1973

③3

Land: Argentinien

③1

Aktenzeichen: 247269

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zum Trennen von Komponenten einer Mischung

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Comision Nacional de Energia Atomica; Compania Metalurgica Austral Argentina; Buenos Aires

Vertreter gem. § 16 PatG: Jander, D., Dipl.-Ing.; Böning, M., Dr.-Ing.; Pat.-Anwälte, 1000 Berlin u. 8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt: Varotto, Conrado F.; Pascual, Roberto;
San Carlos Bariloche, Rio Negro; Audero, Miguel Angel;
Vassallo, Daniel I.; Buenos Aires;
Ruffo, Hector Jose, Comodore Rivadacia, Chubet (Argentinien)

DT 2 415 041

2415041

DIPL.-ING. DIETER JANDER

DR.-ING. MANFRED BÖNING

PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 80 (BOGENHAUSEN)
KOLBERGER STRASSE 21
Telefon: 089/98 27 04

Zustelladresse:
reply to:
1 BERLIN 15
KURFORSTENDAMM 66
Telefon: 030/883 50 71
Telegramme: Consideration Berlin

826/15 223 DE

26. März 1974

P a t e n t a n m e l d u n g

der Firma

Comisión Nacional de
Energía Atómica

Avda. del Libertador 8250,
Buenos Aires, Argentinien

und

der Firma

Compañía Metalúrgica
Austral Argentina

Lavalle 1430,
Buenos Aires, Argentinien

"Verfahren zum Trennen von Komponenten einer
Mischung"

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Trennen

409843/0744

- 2 -

von Komponenten einer Mischung, bei der die binären Phasen der beiden Hauptkomponenten ein Monotektikum bilden und deren Dichte verschieden ist.

In der Schrift zum deutschen Patent 1 142 704 ist ein Verfahren zum Reduzieren des Pb-Gehaltes in Zinn beschrieben. Bei diesem Verfahren muß jedoch Na zusätzlich verwendet werden, was nicht völlig entfernt werden kann, vielmehr in einer Konzentration von 0,03 % in dem Zn verbleibt.

Ein häufig angewendetes Verfahren zum Reinigen von Zn von Pb besteht darin, daß man die Eigenschaften des Flüssigkeits- Gassystems ausnutzt. Bei diesem Verfahren kann Zn mit einem sehr hohen Reinheitsgrad hergestellt werden, nämlich mit einem Reinheitsgrad vergleichbar mit dem von elektrolytisch hergestellten Zn.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein demgegenüber einfacheres und billigeres Verfahren zu schaffen, das zu noch größeren Reinheitsgraden führt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Mischung geschmolzen, dann auf eine Temperatur über der Temperatur des Monotektikums und/oder der Umwandlung von fest nach flüssig erhitzt wird, dann in kontrollierter Weise gekühlt wird, bis die Temperatur der monotektischen Umwandlung und/oder der Umwandlung fest/flüssig erreicht ist, dann diese Temperatur eine bestimmte Zeit aufrechterhalten wird, die Mischung dann in kontrollierter Weise weiter abgekühlt wird, das Material dann in kontrollierter Weise wieder auf die Temperatur der monotektischen Umwandlung und/oder der Umwandlung fest/flüssig erhitzt wird, diese Temperatur dann eine bestimmte Zeit aufrechterhalten wird, und das Material dann in kontrollierter Weise auf eine

höhere Temperatur erhitzt wird, die höher oder niedriger als die oder gleich der Ausgangstemperatur ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird also das Absetzen des dichterem Stoffes ausgenutzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist bei hypermonotektischen und hypomonotektischen Systemen anwendbar. Man bekommt in wesentlichen eine hypomonotektische Zusammensetzung.

Die beiden Umwandlungstemperaturen können so lange aufrechterhalten werden, bis sich alles Material von flüssig nach fest bzw. von fest nach flüssig umgesetzt hat oder ein Teil desselben. Die untere Temperatur, bis zu der abgekühlt wird, braucht nicht weit unter der Umwandlungstemperatur zu liegen.

Erfindungsgemäß soll das erfindungsgemäße Verfahren mehrfach wiederholt werden.

Die einzelnen Größen (Verweilzeiten, Temperaturen usw.) richten sich nach den speziellen Gegebenheiten. Man wird sie jeweils so wählen, daß sich optimale Verhältnisse ergeben.

Die schwerere Komponente sammelt sich am Boden des Schmelztiegels, wo sie abgezogen werden kann. Erfindungsgemäß kann auch die leichtere Komponente abgezogen werden.

Bei einem Zn/Pb-System befindet sich im unteren Teil des Schmelztiegels ein bleireiches Material. Oben befindet sich Zn mit entsprechend hohem Reinheitsgrad.

Erfindungsgemäß können folgende Werte vorgesehen sein:

$T_1 = 430^\circ \text{ C}$, $T_2 = 400^\circ \text{ C}$, Gesamtzeit für einen Heiz-Kühl-Vorgang: 14 Minuten, wobei die Zeit der Umwandlung 6 Minuten beträgt, und zwar sowohl beim Erhitzen als auch beim Abkühlen. Bei diesen Werten und einen Ausgangsprodukt, welches mehr als 1,4 % Pb in Zn hat, kann man nach mehrmaligen Zyklen ein Material erhalten, bei dem der Pb-Gehalt unter 0,04 % liegt.

Figur 1 zeigt den Pb-Anteil in Prozent in Abhängigkeit von der Zahl der Zyklen. Die obere ausgezogene Linie representiert einen Fall, bei dem das dichtere Material nicht abgezogen worden ist. Die untere gestrichelte Kurve representiert einen Fall, bei dem das dichtere Material, wenn es eine bestimmte Konzentration (0,20 % Pb) erreicht hat, abgezogen worden ist, und zwar wurde weniger als 10 % der Gesamtmenge abgezogen. Danach wird das erfindungsgemäße Verfahren fortgesetzt. Die Kurve zeigt, daß die gleiche Endkonzentration von 0,04 % Pb in einen Fall nach 140 Zyklen und im anderen Fall nach 98 Zyklen erreicht wird, wobei im letzteren Falle nur ein einziges Mal Material abgezogen worden ist. In beiden Fällen war die Durchschnittsanfangskonzentration 1,4 % Pb.

Bei gleicher Zyklenzahl gilt folgendes: Bei 23 Zyklen ist die Reinheit 0,28 % Pb ohne Abzug von Material. Wird hingegen nach 10 Zyklen aus dem unteren Teil des Schmelztiegels etwa 10 % der Gesamtmenge abgezogen und erfolgen dann weitere 13 Zyklen, ist die Reinheit 0,082 % Pb.

Zum besseren Verständnis diene Figur 2. Diese zeigt die Gleichgewichtskurve für ein binäres System mit monotektischer Reaktion. Die Komponenten unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Dichte, und zwar ist B dichter als A, wobei angenommen sei, daß A Zn und B Pb entspricht.

Wenn eine Mischung (z. B. die Mischung C_E) größer als die

monotektische Mischung ist, wobei man diese durch einen Extraktionsvorgang erhalten haben mag, so ergibt sich aus dem Diagramm, daß eine erste Trennung erreicht werden kann, wenn diese Mischung während einer gewissen Zeit auf einer Temperatur gehalten wird, derart, daß die Flüssigkeiten L_1 und L_2 nebeneinander existieren. Da sich die Flüssigkeiten hinsichtlich ihrer Dichte voneinander unterscheiden, setzt sich die dichtere ab. Das ist das industrielle Verfahren, um Zn mit Pb-Anteilen zu reinigen, welches man durch einen elektrothermischen Prozeß erhalten hat. Aus Fig. 2 ergibt sich, daß dieser Prozeß eine Grenze hat, die durch die monotektische Mischung C_M gegeben ist. Bei dieser kann der B-Gehalt nicht kleiner werden. Bei einem Zn/Pb-System, bei dem die monotektische Mischung durch 0,9 Gew.-% Pb gekennzeichnet ist, wird Zn erhalten, wenn der Pb-Gehalt zwischen 1,2 und 1,4 Gew.-% liegt.

Wie weiter oben erörtert worden ist, ist es durch das erfindungsgemäße Verfahren möglich, unter den monotektischen Punkt für die Komponente B (Pb) zu gehen, dies auf folgende Weise:

I. Trennung aufgrund der Schwerkraft in der heterogenen Flüssigkeitsphase.

Das ist das weiter oben erwähnte Verfahren, um bis dicht an den monotektischen Punkt zu kommen. Natürlich gilt das nur für Mischungen, die oberhalb des monotektischen Punktes liegen, wobei das Verfahren bei jedem Schritt weniger wirksam ist.

II. Trennung aufgrund der Schwerkraft in der homogenen Flüssigkeitsphase.

Wenn das Ausgangsmaterial dicht neben der monotektischen Mischung liegt, in dem man eine Temperatur aufrechterhält,

derart, daß sich die Mischung im monophasigen Flüssigkeitszustand befindet (das ist eine homogene Phase, wie sie im L_1 -Bereich der Fig. 2 vorliegt), so ergibt sich aufgrund der Dichteunterschiede, thermodynamischer Gesichtspunkte und der Gravitation ein Konzentrationsgradient. Dieser Sachverhalt führt zu einer kontinuierlichen Verteilung von B in A mit einem nicht sehr großen Konzentrationsgradienten.

III. Absetzen von L_2 durch monotektische Transformation während der Verflüssigung.

Beim Festwerden, bei dem die Flüssigkeit eine Mischung dicht neben der monotektischen Mischung hat, existiert während der Umwandlung von Flüssigkeit zu festem Material α , L_1 und L_2 (siehe Fig. 2). Die Flüssigkeit L_2 , ein Produkt der monotektischen Reaktion, kann teilweise festes Material bilden, kann sich aber auch teilweise in L_1 absetzen. Fallende Tropfen von L_2 können sich vereinigen und größere Tropfen bilden, was zu einer wirksameren Trennung führt, da sie nach dem Stokes'schen Gesetz mit größerer Geschwindigkeit fallen.

IV. Bilden und Fallen von L_2 in der Verfestigungsschicht.

Wenn das Material eine bestimmte Menge von B enthält, die unter derjenigen der monotektischen Mischung liegt, und wenn k_0 kleiner als 1 ist, wobei k_0 der Lösungspartialkoeffizient ist, bewirkt die Abweisung des Löslichen durch das Feste eine Vergrößerung der Konzentration der Flüssigkeit vor der Zwischenphase fest/flüssig. Diese Vermehrung kann so groß sein, daß in dieser Zone die Flüssigkeit die monotektische Mischung erreicht, so daß der Mechanismus gemäß Punkt III dann vorliegt.

Ist die Vermehrung in der Konzentration nicht ausreichend,

so daß die Flüssigkeit vor der Zwischenschicht nicht monotektisch wird, ist die L_1 -Flüssigkeit reicher an dem Element B, was zur Folge hat, daß Strömungen entstehen, die die dichtere Flüssigkeit in die tieferen Bereiche transportieren.

V. Zurückströmen der Phase α .

Bei der Umwandlung flüssig/fest ist die feste Phase im allgemeinen dichter als die flüssige. Bei Komponenten von Legierungen, die sich in der Dichtigkeit voneinander unterscheiden, kann es jedoch passieren, daß die flüssige Phase zu einer Vergrößerung der Dichte gegenüber der festen Phase führt, was dann ein Zurückströmen mit sich bringt. Wenn das bei monotektischer Umwandlung der Fall ist, ergibt sich ein Zurückströmen von α neben einem Absetzen von L_2 , was zu einer Verstärkung der Trennung führt.

Befindet sich andererseits das Material in dem Bereich $\alpha + L_2$, kann α zurückströmen, wenn L_2 kontinuierlich ist. Dieser Mechanismus arbeitet sowohl beim Festwerden als auch beim Schmelzen des Materials, wenn α als einzige Phase den höheren Schmelzpunkt hat.

Soll dieser Mechanismus arbeiten, ist es notwendig, daß das feste Material frei in der Flüssigkeit vorhanden ist. Kerne dieses Materials in der Flüssigkeit würden sich ungünstig auswirken. Wenn das Feste an den Wänden des Behälters Kerne bildet, die nach innen wachsen, entgegengesetzt zu der Richtung des Wärmeabzuges, ergibt sich eine Multiplizierung des Vorganges, der vorhandene Kristalle abbricht. Dieser Mechanismus hat gewisse Ähnlichkeit mit demjenigen, der von Allen und Isserow be-

schrieben ist, bei dem eine Trennung von U/Al Eutektika bewirkt wird (in vorliegendem Fall handelt es sich um Monotektika). Für diese Eutektika ist der Mechanismus jedoch unklar, da die feste Phase keine Kerne bildet und unabhängig wächst.

VI. Fallen von L_2 -Kugeln während des Schmelzens.

In dem Teil des Zyklus, in dem das Material geschmolzen wird, schmelzen zunächst die Zonen, die die L_2 -Kugeln während des vorausgegangenen Prozesses erzeugten, die in die feste Phase α gelangt sind. Dann beginnen diese Zonen der L_2 -Flüssigkeit mit dem umgebenden Material zu reagieren, die in wesentlichen die Phase α aufweisen, so daß Zonen gebildet werden, in denen L_1 und L_2 existieren. L_2 fällt, während es mit α reagiert (siehe Fig. 3). Dieser Mechanismus läuft so lange ab, bis L_2 völlig gelöst ist. Es ist also wichtig, daß die L_2 -Kugeln so groß wie möglich sind.

Erfindungsgemäß ist es überdies zweckmäßig, wenn sich die Parameter der einzelnen Zyklen voneinander unterscheiden und den jeweiligen Verhältnissen angepaßt sind.

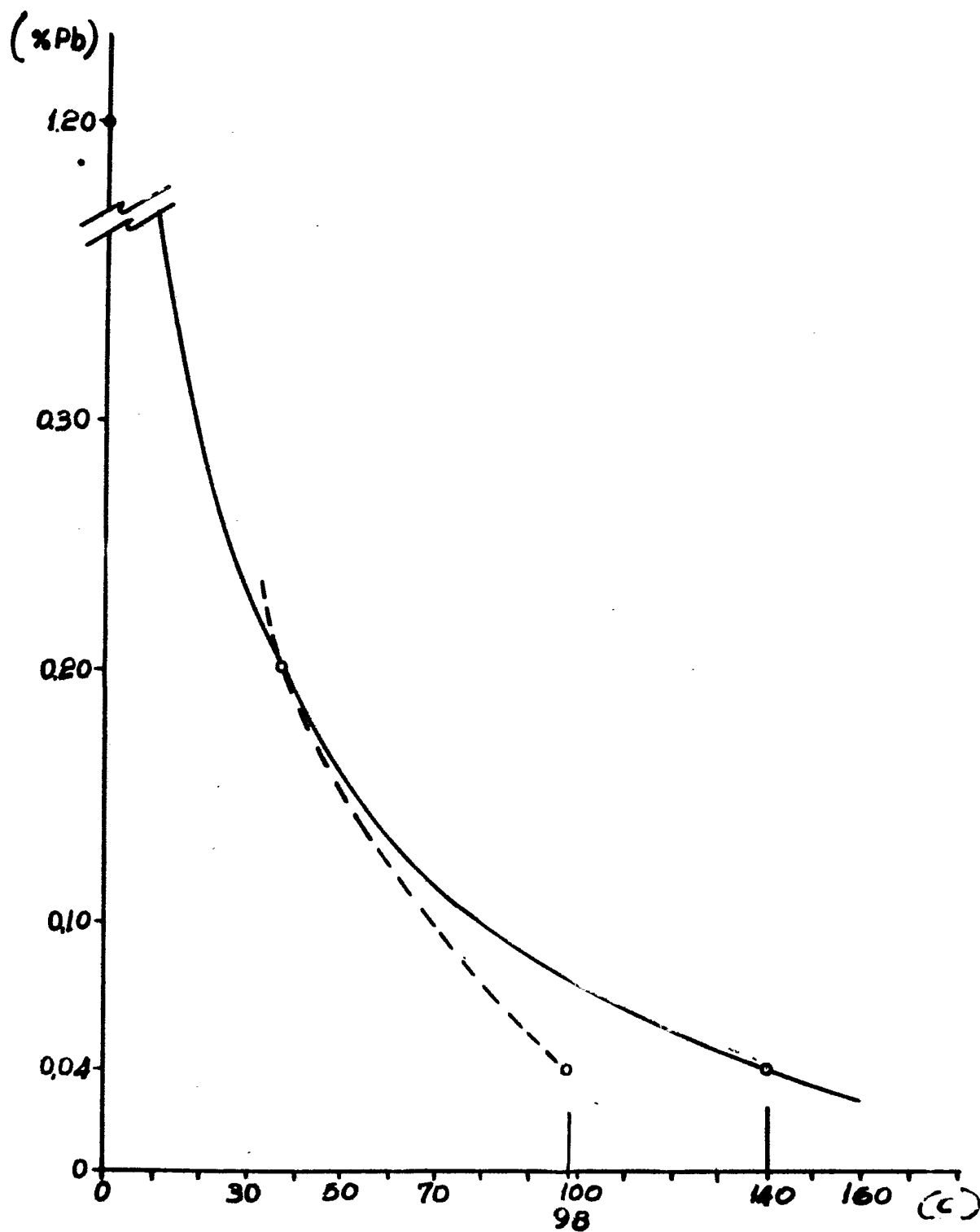
P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zum Trennen von Komponenten einer Mischung, bei der die binären Phasen der beiden Hauptkomponenten ein Monotektikum bilden und deren Dichte verschieden ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung geschmolzen, dann auf eine Temperatur über der Temperatur des Monotektikums und/oder der Umwandlung von fest nach flüssig erhitzt wird, dann in kontrollierter Weise gekühlt wird, bis die Temperatur der monotektischen Umwandlung und/oder der Umwandlung fest/flüssig erreicht ist, dann diese Temperatur eine bestimmte Zeit aufrechterhalten wird, die Mischung dann in kontrollierter Weise weiter abgekühlt wird, das Material dann in kontrollierter Weise wieder auf die Temperatur der monotektischen Umwandlung und/oder der Umwandlung fest/flüssig erhitzt wird, diese Temperatur dann eine bestimmte Zeit aufrechterhalten wird, und das Material dann in kontrollierter Weise auf eine höhere Temperatur erhitzt wird, die höher oder niedriger als die oder gleich der Ausgangstemperatur ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieses mehrere Male wiederholt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Pb von einer Zn-Mischung mit vorzugsweise mehreren Komponenten getrennt wird, wobei Zn und Pb die Hauptkomponenten sind, Pb-Zusammensetzungen über und unter der monotektischen Mischung von Zn/Pb liegen und eine physikalische Trennung von Bereichen, aus denen Pb entfernt werden soll, mit Pb-Zusammensetzungen zwischen der Ausgangszusammensetzung und einer Zusammensetzung unter 0,04 % Pb in Zn und Bereichen, in denen Pb angereichert

werden soll, mit Pb-Zusammensetzungen zwischen der Ausgangszusammensetzung und mehr als 90 % Pb in Zn erfolgt, und wobei die verschiedenen Reinheitsgrade erhalten werden durch Variation der Zahl der Erhitzungs- und Abkühlungszyklen, der Maximal- und Minimaltemperaturen, der Erhitzungs- und Abkühlungsraten und der Zeit, innerhalb welcher die monotektische Temperatur und/oder die Temperatur der Fest-Flüssig-Umwandlung herrscht unter Berücksichtigung der optimalen Bedingungen.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Komponente, insbesondere die dichtere, kontinuierlich oder diskontinuierlich entfernt wird.

DJ:DG



40b 3-00 AT: 26.03.1974 OT: 24.10.1974

FIG. 1
409843/0744

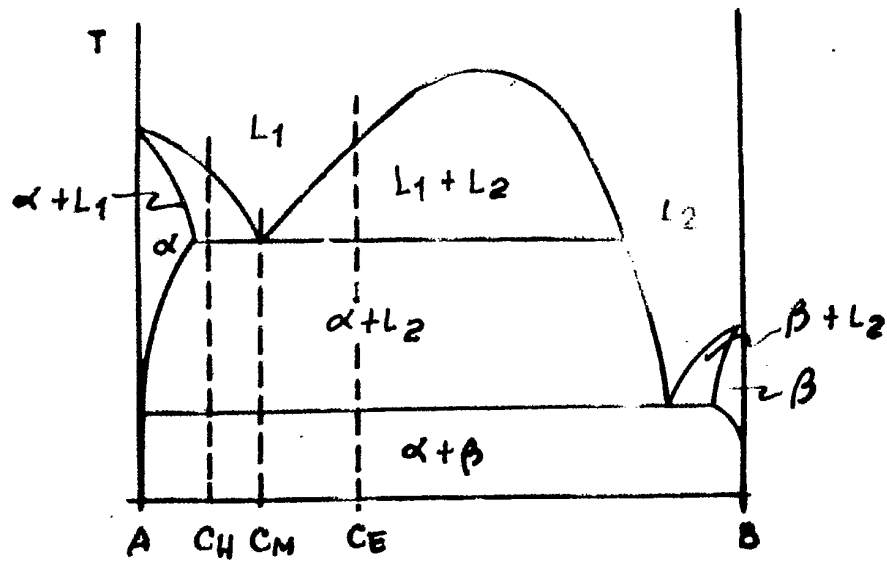


FIG. 2

2415041

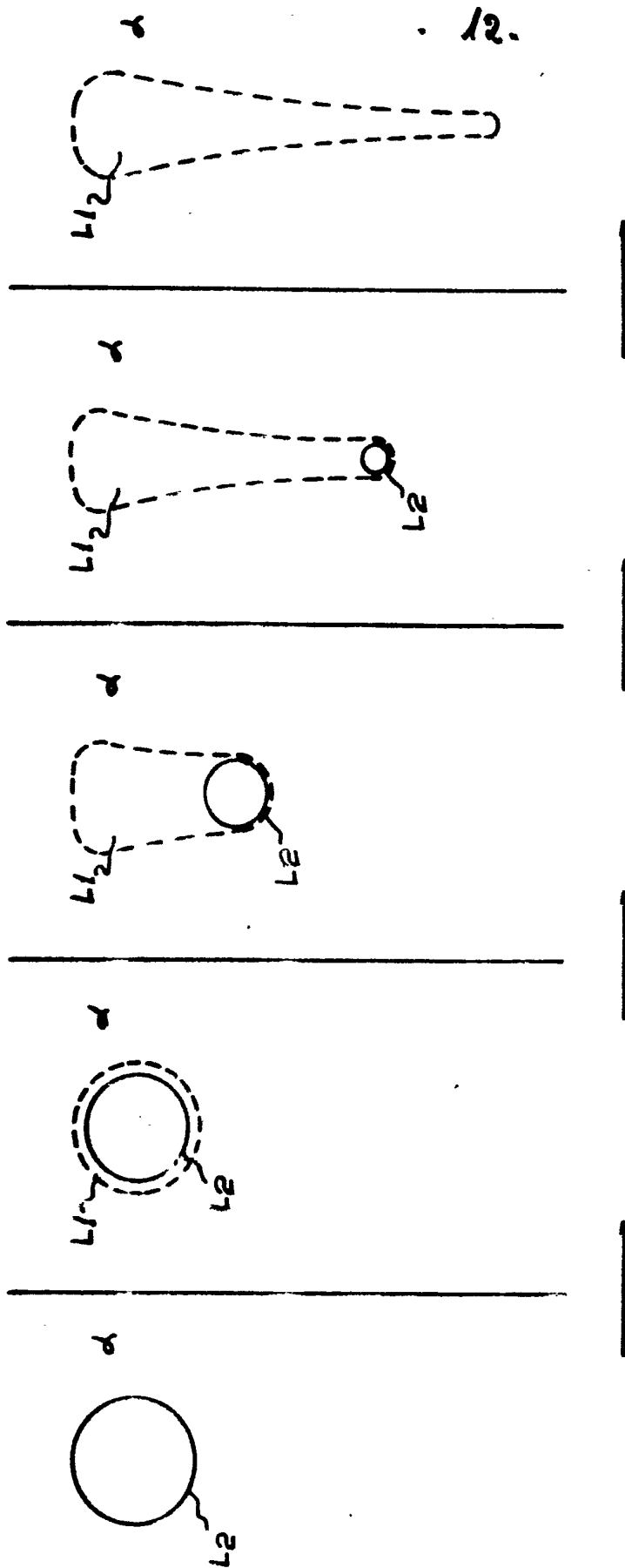


FIG. 3

409843/0744

52/11-223