



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101967574 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 201010563177. 4

CN 1038843 A, 1990. 01. 17, 全文.

(22) 申请日 2010. 11. 29

CN 1266908 A, 2000. 09. 20, 全文.

(73) 专利权人 常州市新盛电器有限公司

审查员 陈大洲

地址 213104 江苏省常州市武进区洛阳镇工业园区

(72) 发明人 王海生

(74) 专利代理机构 南京众联专利代理有限公司

32206

代理人 吕书彬

(51) Int. Cl.

C22C 1/02 (2006. 01)

C22C 9/08 (2006. 01)

C22B 9/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2003-126827 A, 2003. 05. 07, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

铅黄铜型材生产工艺中降低镉含量的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种铅黄铜型材生产工艺中降低镉含量的方法,采用感应电炉为熔炼设备,以铜锌合金为底料,以回收的含镉黄杂铜合金废料为加工原料,包括以下步骤:将铜锌合金置于感应电炉的熔炼炉内,感应电炉通电加热至 900 ~ 950℃,使炉内铜锌合金达到熔融状态,形成熔池;将合金废料置于熔炼炉内;提升炉内温度,将合金废料温度升至 950 ~ 1000℃,使镉挥发,形成电炉烟尘;采用除尘装置吸附烟尘并沉积成烟灰,将烟灰收集袋装;在熔池中加入酸性精炼剂,酸性精炼剂与金属镉反应形成酸式盐炉渣;采用钎头对熔池进行搅拌,使酸式盐炉渣浮出合金液面并捞出去除。本发明在生产中有效降低了镉含量,生产出符合国际标准的环保型铜合金型材。

1. 一种铅黄铜型材生产工艺中降低镉含量的方法,采用感应电炉为熔炼设备,以铜锌合金为底料,以回收的含镉黄杂铜合金废料为加工原料,其特征在于,该方法包括以下步骤:

将所述铜锌合金置于所述感应电炉的熔炼炉内,所述感应电炉通电加热至 $900 \sim 950^{\circ}\text{C}$,使炉内所述铜锌合金达到熔融状态,形成熔池;

将所述含镉黄杂铜合金废料置于所述感应电炉的熔炼炉内;

提升所述感应电炉炉内温度,将所述熔炼炉内的合金废料温度升至 $950 \sim 1000^{\circ}\text{C}$,使所述合金废料熔化,金属镉开始挥发,形成电炉烟尘;

采用除尘装置对所述熔炼炉的炉膛进行除尘处理,吸附所述烟尘并沉积成烟灰,将含镉烟灰收集袋装;

在所述熔池中加入酸性精炼剂,所述酸性精炼剂由 CaF 、 NaCl 和 Na_3AlF_6 组成,该酸性精炼剂的加入量为炉内合金液重量的 $0.2 \sim 0.4\%$,所述酸性精炼剂与所述熔池内的熔融状态的金属镉化学反应形成酸式盐炉渣;

采用钎头对所述熔池进行搅拌,使所述酸式盐炉渣浮出合金液面,将所述酸式盐炉渣捞出去除。

2. 根据权利要求1所述的铅黄铜型材生产工艺中降低镉含量的方法,其特征在于:所述酸性精炼剂组分的重量百分含量是, $35 \sim 45\%$ CaF 、 $35 \sim 45\%$ NaCl 和 $10 \sim 30\%$ Na_3AlF_6 。

3. 根据权利要求1所述的铅黄铜型材生产工艺中降低镉含量的方法,其特征在于:采用湿木块作为扒渣钎头对所述熔池进行搅拌,且搅拌时间为 $10 \sim 30$ 分钟。

4. 根据权利要求1所述的铅黄铜型材生产工艺中降低镉含量的方法,其特征在于:通过袋装收集的所述含镉烟灰的烟灰总量与熔炼金属损耗总量之比大于或等于 95% 。

5. 根据权利要求1所述的铅黄铜型材生产工艺中降低镉含量的方法,其特征在于:所述感应电炉为连体式工频感应电炉。

铅黄铜型材生产工艺中降低镉含量的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在型材生产工艺中降低有害金属元素含量的方法,特别是涉及一种以回收的含镉黄杂铜合金废料为原料,生产铅黄铜型材工艺中降低镉含量的方法,属于有色金属熔炼铸造技术领域。

背景技术

[0002] 重金属元素镉 Cd,原子质量 112.4,单质呈银白色,熔点 320.9℃,沸点 765℃,比重 8.65g/cm³。金属镉及镉的化合物都是有害的致毒物质,被金属镉污染的空气和食物对人体危害严重,它对呼吸产生刺激,长期暴露会造成嗅觉丧失症,牙龈黄斑。镉化物不易被肠道吸收,但可经呼吸被体内吸收,积存于肝、肾造成严重危害,还可以导致骨质疏松和软化。上世纪 50 年代,工业化进程中的日本,就因对镉污染防治不力,曾经出现过多次群体中毒的“痛痛病”。

[0003] 世界各工业国家对铅黄铜型材中铅、汞、铬、镉等有害元素的控制十分重视。2006 年,欧盟制定的 ECO-brass 生态黄铜中限定的有害元素规定如下:

[0004]

元素	限定标准(p.p.m)	系统误差 %
Hg	1000	±5.0
Cd	100	±0.5
Cr	1000	±5.0
Pb	30000	±10.0

[0005] 目前,在铅黄铜型材的熔炼铸造加工过程中,主要的原材料来源于国内外回收的各类含镉黄杂铜合金废料,在熔炼中镉元素经常发生超标,而在目前铅黄铜型材生产工艺的文献资料中,尚无有效降低镉含量的方法。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是提供一种以回收的含镉黄杂铜合金废料为原料,在铅黄铜型材的熔炼加工过程中能有效降低镉含量的方法。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明采用这样一种铅黄铜型材生产工艺中降低镉含量的方法,采用感应电炉为熔炼设备,以铜锌合金为底料,以回收的含镉黄杂铜合金废料为加工原料,该方法包括以下步骤:

[0008] 将所述铜锌合金置于所述感应电炉的熔炼炉内,所述感应电炉通电加热至 900 ~ 950℃,使炉内所述铜锌合金达到熔融状态,形成熔池;

[0009] 将所述含镉黄杂铜合金废料置于所述感应电炉的熔炼炉内;

[0010] 提升所述感应电炉炉内温度,将所述熔炼炉内的合金废料温度升至 950 ~ 1000℃,使所述合金废料熔化,金属镉开始挥发,形成电炉烟尘;

[0011] 采用除尘装置对所述熔炼炉的炉膛进行除尘处理,吸附所述烟尘并沉积成烟灰,将含镉烟灰收集袋装;

[0012] 在所述熔池中加入酸性精炼剂,所述酸性精炼剂由 CaF 、 NaCl 和 Na_3AlF_6 组成,该酸性精炼剂的加入量为炉内合金液重量的 $0.2 \sim 0.4\%$,所述酸性精炼剂与所述熔池内的熔融状态的金属镉化学反应形成酸式盐炉渣;

[0013] 采用钎头对所述熔池进行搅拌,使所述酸式盐炉渣浮出合金液面,将所述酸式盐炉渣捞出去除。

[0014] 在本发明中,通过袋装收集的所述含镉烟灰的烟灰总量与熔炼金属损耗总量之比大于或等于 95% 。

[0015] 采用这样的技术方案后,本发明首先通过将熔炼炉内的合金废料温度提升至 $950 \sim 1000^\circ\text{C}$,这样不仅使合金废料熔化,而且因金属镉沸点为 765°C ,从而使金属镉开始挥发,挥发的金属镉随同氧化锌等金属氧化物颗粒形成电炉的烟尘被除尘装置收集袋装;其次又通过在熔池中加入酸性精炼剂,所述酸性精炼剂与熔池内的熔融状态的金属镉化学反应形成酸式盐炉渣,且将该酸式盐炉渣捞出去除的步骤后,大大降低了合金液中有害元素镉的含量,获得了含镉量低,符合质量要求的合金液,通过这样的合金液铸造制得的铅黄铜型材,不仅具有高导电性和良好的耐磨性、耐腐蚀性和加工性,而且对人体不会造成危害,保证了人们的身体健康。

[0016] 作为本发明的一种优选实施方式,在本发明中,该酸性精炼剂优选由 $35 \sim 45\%$ CaF 、 $35 \sim 45\%$ NaCl 和 $10 \sim 30\%$ Na_3AlF_6 组成。采用这种精炼剂,不仅能在更短的时间内与金属镉发生更完全的反应,降镉效率更高,效果更好,而且用料也少,生产成本较低。

[0017] 作为本发明的另一种优选实施方式,采用湿木块作为扒渣钎头对熔池进行搅拌,且搅拌时间为 $10 \sim 30$ 分钟。采用这种技术方案后,由于湿木块在高温的合金液里燃烧时会产生大量的气泡,这些气泡携带着酸式盐炉渣以及杂质金属氧化物迅速上升到合金液表面,这样可以大大缩短除渣时间,更加提高降镉效率。

[0018] 作为本发明的又一种优选实施方式,所述感应电炉为连体式工频感应电炉。采用这种电炉,生产效率更高,成本低。

具体实施方式

[0019] 本发明在铅黄铜型材生产工艺中降低镉含量的方法,采用感应电炉,本发明优选以连体式工频感应电炉为熔炼设备,以铜锌合金为底料,以回收的含镉黄杂铜合金废料为加工原料,该方法包括以下步骤:

[0020] 将所述铜锌合金置于所述感应电炉的熔炼炉内,所述感应电炉通电加热至 $900 \sim 950^\circ\text{C}$,使炉内所述铜锌合金达到熔融状态,形成熔池;

[0021] 将所述含镉黄杂铜合金废料置于所述感应电炉的熔炼炉内;

[0022] 提升所述感应电炉炉内温度,将所述熔炼炉内的合金废料温度升至 $950 \sim 1000^\circ\text{C}$,使所述合金废料熔化,金属镉开始挥发,形成电炉烟尘;

[0023] 采用除尘装置对所述熔炼炉的炉膛进行除尘处理,吸附所述烟尘并沉积成烟灰,将含镉烟灰收集袋装;

[0024] 在所述熔池中加入酸性精炼剂,所述酸性精炼剂由 CaF 、 NaCl 和 Na_3AlF_6 组成,该酸性精炼剂的加入量为炉内合金液重量的 $0.2 \sim 0.4\%$,所述酸性精炼剂与所述熔池内的熔融状态的金属镉化学反应形成酸式盐炉渣;

[0025] 采用钎头对所述熔池进行搅拌,使所述酸式盐炉渣浮出合金液面,将所述酸式盐炉渣捞出去除。

[0026] 在本发明中,该酸性精炼剂组分的重量百分含量是,35 ~ 45 % CaF_2 、35 ~ 45 % NaCl 和 10 ~ 30 % Na_3AlF_6 。所述的熔炼设备也可采用中频或高频感应电炉。

[0027] 为了缩短除渣时间,提高降镉效率,本发明采用湿木块作为扒渣钎头对所述熔池进行搅拌,且搅拌时间为 10 ~ 30 分钟。

[0028] 为了更好地保证降镉质量,本发明通过袋装收集的所述含镉烟灰的烟灰总量与熔炼金属损耗总量之比大于或等于 95 %。

[0029] 实施例 1 :

[0030] 采用 500/300Kg 连体式工频感应电炉为熔炼设备,以铜锌合金为底料,以回收的含镉黄杂铜合金废料为加工原料,包括以下步骤:

[0031] 将牌号为 H62 的铜锌合金 510Kg 置于所述工频感应电炉的熔炼炉内,所述工频感应电炉通电加热至 900℃,使炉内所述铜锌合金达到熔融状态,形成熔池;

[0032] 将牌号为 HPb59-1 的含镉黄杂铜合金废料 1425Kg 置于所述工频感应电炉的熔炼炉内;

[0033] 提升所述工频感应电炉炉内温度,将所述熔炼炉内的合金废料温度升至 950℃,使所述合金废料熔化,金属镉开始挥发,挥发的金属镉随同氧化锌等金属氧化物颗粒形成电炉烟尘;

[0034] 采用市售的全自动脉冲除尘装置对所述熔炼炉的炉膛进行除尘处理,吸附所述烟尘并沉积成烟灰,将含镉烟灰收集袋装,且使收集的所述含镉烟灰的烟灰总量与熔炼金属损耗总量之比为 95 %;

[0035] 在所述熔池中加入由重量百分含量为 35% CaF_2 、35 % NaCl 和 30 % Na_3AlF_6 组成的酸性精炼剂 30Kg,所述酸性精炼剂与所述熔池内的熔融状态的金属镉化学反应形成酸式盐炉渣;

[0036] 采用湿木块作为扒渣钎头,对所述熔池进行搅拌,搅拌时间为 10 分钟,使所述酸式盐炉渣浮出合金液面,将所述酸式盐炉渣捞出去除。

[0037] 在本发明中,当熔炼炉内的合金废料全部熔化时,取样进行光谱分析,分析值如下:

[0038]

合金 :	Cu	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe
1	59.06	37.8	1.94	0.438	< 0.0001	0.0086	0.436
2	59.10	37.8	1.93	0.439	< 0.0001	0.0091	0.429
平均值	59.08	37.8	1.94	0.439	< 0.0001	0.0088	0.433
	Ni	Si	Mg	Cr	Al	S	As
1	0.167	0.0177	< 0.0002	< 0.0006	0.0136	< 0.0001	0.0038
2	0.163	0.0190	< 0.0002	0.0008	0.0143	< 0.0001	0.0042
平均值	0.165	0.0183	< 0.0002	< 0.0006	0.0140	< 0.0001	0.004
	Ag	Co	Cd	Bi	Sb	Zr	
1	0.0231	< 0.0020	0.0121	0.0007	0.0062	0.0024	
2	0.0230	< 0.0020	0.0121	< 0.0005	0.0091	0.0025	
平均值	0.0230	< 0.0020	0.0121	0.0005	0.0076	0.0024	

[0039] 而在本发明的液面清渣步骤后,即降镉完成后,取样进行光谱分析,分析值如下:

[0040]

合金：	Cu	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe
1	59.67	37.5	1.64	0.371	0.0016	0.0099	0.488
2	59.38	37.7	1.8	0.407	0.0003	0.0082	0.442
平均值	59.52	37.6	1.72	0.389	0.001	0.009	0.465
	Ni	Si	Mg	Cr	Al	S	As
1	0.174	0.0246	< 0.0002	0.0017	0.0183	< 0.0001	0.0073
2	0.163	0.0218	< 0.0002	< 0.0006	0.0147	< 0.0001	0.0046
平均值	0.168	0.0232	< 0.0002	< 0.0006	0.0165	< 0.0001	0.0060
	Ag	Co	Cd	Bi	Sb	Zr	
1	0.0211	< 0.0020	0.0032	< 0.0005	0.0353	0.0033	
2	0.0216	< 0.0020	0.0032	< 0.0005	0.0118	0.0027	
平均值	0.0213	< 0.0020	0.0032	< 0.0005	0.0236	0.0030	

[0041] 从上面所示的降镉前后两个光谱分析检测报告中可以得出：镉含量在铅黄铜熔炼降镉工艺后有明显降低。

[0042] 实施例 2：

[0043] 采用 500/300Kg 连体式工频感应电炉为熔炼设备，以铜锌合金为底料，以回收的含镉黄杂铜合金废料为加工原料，包括以下步骤：

[0044] 将牌号为 H62 的铜锌合金 420Kg 置于所述工频感应电炉的熔炼炉内，所述工频感应电炉通电加热至 950℃，使炉内所述铜锌合金达到熔融状态，形成熔池；

[0045] 将牌号为 HPb59-1 的含镉黄杂铜合金废料 1828Kg 置于所述工频感应电炉的熔炼炉内；

[0046] 提升所述工频感应电炉炉内温度，将所述熔炼炉内的合金废料温度升至 1000℃，使所述合金废料熔化，金属镉开始挥发，挥发的金属镉随同氧化锌等金属氧化物颗粒形成电炉烟尘；

[0047] 采用市售的全自动脉冲除尘装置对所述熔炼炉的炉膛进行除尘处理，吸附所述烟尘并沉积成烟灰，将含镉烟灰收集袋装，且使收集的所述含镉烟灰的烟灰总量与熔炼金属损耗总量之比为 98 %；

[0048] 在所述熔池中加入由重量百分含量为 45%CaF₂、45%NaCl 和 10%Na₃AlF₆ 组成的酸性精炼剂 60Kg，所述酸性精炼剂与所述熔池内的熔融状态的金属镉化学反应形成酸式盐炉渣；

[0049] 采用湿木块作为扒渣钎头，对所述熔池进行搅拌，搅拌时间为 30 分钟，使所述酸式盐炉渣浮出合金液面，将所述酸式盐炉渣捞出去除。

[0050] 在本发明中，当熔炼炉内的合金废料全部熔化时，取样进行光谱分析，分析值如下：

[0051]

合金：	Cu	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe
1	58.01	38.8	1.84	0.4	< 0.0001	0.0077	0.34
2	58.11	38.9	1.86	0.41	< 0.0001	0.0084	0.381
平均值	58.06	38.85	1.85	0.405	< 0.0001	0.0081	0.3605
	Ni	Si	Mg	Cr	Al	S	As
1	0.12	0.0111	< 0.0002	< 0.0006	0.0150	< 0.0001	0.0025
2	0.12	0.0127	< 0.0002	0.0008	0.0154	< 0.0001	0.0028
平均值	0.12	0.0119	< 0.0002	< 0.0006	0.0152	< 0.0001	0.0027

	Ag	Co	Cd	Bi	Sb	Zr	
1	0.0233	< 0.0020	0.0218	0.0007	0.0082	0.0025	
2	0.0231	< 0.0020	0.0202	< 0.0005	0.0091	0.0026	
平均值	0.0232	< 0.0020	0.0210	0.0005	0.0087	0.0026	

[0052] 而在本发明的液面清渣步骤后,即降镉完成后,取样进行光谱分析,分析值如下:

[0053]

合金 :	Cu	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe
1	58.15	38.5	1.8	0.38	0.0016	0.0077	0.385
2	58.21	38.6	1.82	0.391	0.0003	0.008	0.382
平均值	58.18	38.55	1.81	0.3855	0.00095	0.0079	0.3835
	Ni	Si	Mg	Cr	Al	S	As
1	0.125	0.0121	< 0.0002	0.0017	0.0165	< 0.0001	0.0025
2	0.125	0.0128	< 0.0002	< 0.0006	0.0158	< 0.0001	0.002
平均值	0.125	0.0125	< 0.0002	< 0.0006	0.0162	< 0.0001	0.0023
	Ag	Co	Cd	Bi	Sb	Zr	
1	0.0200	< 0.0020	0.0041	< 0.0005	0.0082	0.0022	
2	0.0231	< 0.0020	0.0044	< 0.0005	0.0071	0.0028	
平均值	0.0216	< 0.0020	0.0042	< 0.0005	0.0077	0.0025	

[0054] 从上面所示的降镉前后两个光谱分析检测报告中可以得出:镉含量在铅黄铜熔炼降镉工艺后有明显降低。

[0055] 本发明的一种优选铅黄铜型材生产工艺如下:

[0056] 采用 500/300Kg 连体式工频感应电炉为熔炼设备,水平连铸机为型材铸造设备,以铜锌合金为底料,以回收的含镉黄杂铜合金废料为加工原料,包括以下步骤:

[0057] 将所述铜锌合金置于所述工频感应电炉的熔炼炉内,所述工频感应电炉通电加热至 900 ~ 950℃,使炉内所述铜锌合金达到熔融状态,形成熔池;

[0058] 将所述含镉黄杂铜合金废料置于所述工频感应电炉的熔炼炉内;

[0059] 提升所述工频感应电炉炉内温度,将所述熔炼炉内的合金废料温度升至 950 ~ 1000℃,使所述合金废料熔化,金属镉开始挥发,挥发的金属镉随同氧化锌等金属氧化物颗粒形成电炉烟尘;

[0060] 采用市售的全自动脉冲除尘装置对所述熔炼炉的炉膛进行除尘处理,吸附所述烟尘并沉积成烟灰,将含镉烟灰收集袋装,且使收集的所述含镉烟灰的烟灰总量与熔炼金属损耗总量之比大于或等于 95 %;

[0061] 在所述熔池中加入由重量百分含量为 35 ~ 45 % CaF₂、35 ~ 45 % NaCl 和 10 ~ 30 % Na₃AlF₆ 组成的酸性精炼剂,该酸性精炼剂的加入量为炉内合金液重量的 0.2 ~ 0.4 %,所述酸性精炼剂与所述熔池内的熔融状态的金属镉化学反应形成酸式盐炉渣;

[0062] 采用湿木块作为扒渣钎头,对所述熔池进行搅拌,搅拌时间为 10 ~ 30 分钟,使所述酸式盐炉渣浮出合金液面,将所述酸式盐炉渣捞出去除;

[0063] 投入常规制备铅黄铜型材所要求的其它金属元素,例如铜、锌、铅等,这些金属元素熔融后,采用所述水平连铸机通过常规的连续铸造工序制得铅黄铜型材。

[0064] 本发明经过试用,且通过直读火花光谱仪对熔炼过程和结果进行全程监测,生产出的铅黄铜型材中镉含量达到国际标准,取得了良好的效果。