

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

Patent dodatkowy
do patentu 52650

Zgłoszono: 25.VI.1969 (P 134 377)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 10.VI.1973

Egz. SŁUŻBOWY
68141

Kl. 40b,17/00

MKP C22c 17/00

ii C22c 1/02 d.

UKD

Współtwórcy wynalazku: Roman Klimczok, Stefan Zieliński, Roman Kamieniow
Właściciel patentu: Zakłady Cynkowe „Silesia” Przedsiębiorstwo Państwowe,
Katowice—Wełnowiec (Polska)

Sposób wytwarzania stopu cynku do przeróbki plastycznej

1

Przedmiotem patentu nr 52650 jest stop cynku z ołowiem oraz żelazem zawierający do 0,008% wagowych cyny lub nieco powyżej tej granicy przeznaczony do przeróbki plastycznej. Wynalazek także dotyczy sposobu wytwarzania stopu cynku.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania stopu cynku do przeróbki plastycznej złożonej z procesu oddzielania cynku oraz cyny i innych metali z ołowiu otrzymanego na drodze rafinacji metodą likwacji cynku hutniczego i procesu oczyszczania kąpieli stopu cynkowego, zwłaszcza od cyny, przez skierowanie oczyszczonego ołowiu do kąpieli cynku hutniczego w trakcie stapiania lub rafinacji tego cynku.

Stop cynku do przeróbki plastycznej według patentu nr 52650 zawiera od 0,003% do 0,008% wagowych cyny lub nieco powyżej tej granicy przy jednoczesnym zachowaniu do 0,05% wagowych kadmu, do 0,01% wagowych żelaza oraz do 1,4% wagowych ołowiu lub nawet do 2,4% wagowych tego dodatku.

Domieszkę cyny w stopie cynku rozpuszcza się w ołowiu zawartym w cynku w obecności dodatków kadmu i żelaza, po czym ołów rozprzodza się równomiernie w masie płynnego cynku w postaci kuleczek zapobiegając jednocześnie jego segregacji w piecu rafinacyjnym przed samym odlaniem rafinowanego przeważnie metodą likwacji stopu cynkowego.

Sposób wytwarzania stopu cynku według patentu głównego polega na tym, że trzeci albo drugi ciąg lub trzeci i drugi ciąg cynku hutniczego otrzymywanego przez redukcję tlenkowych związków cynku w piecach destylacyjnych o mu-

2

flach poziomych stapia się w piecu płomiennym lub indukcyjnym w temperaturze od 425° do 480°C, po czym rafinuje się płynny metal metodą likwacji. Następnie pod koniec procesu rafinacji lub przed odlaniem płynnego metalu dodaje się cynku rektyfikowanego lub elektrolitycznego w takich ilościach, aby obniżyć zawartość cyny w metalu poniżej 0,008% wagowych przy jednoczesnym utrzymaniu kadmu od 0,03 do 0,05% wagowych, żelaza poniżej 0,01% wagowych.

Płyty cynku rektyfikowanego lub elektrolitycznego rzuca się na kąpiel w ten sposób, aby górna warstwa w piecu rafinacyjnym, to jest warstwa cynku rafinowanego, ulegała znacznemu wymieszaniu. Gdy okazuje się, że w stopie jest za mało kadmu wtedy dodaje się jeszcze odpowiednią ilość pierwszego ciągu cynku hutniczego, lub cynku ze znaczną zawartością kadmu, aby utrzymać zawartość kadmu do 0,05% wagowych oraz także zmniejszyć zawartość cyny w stopie cynku. Następnie po uspokojeniu kąpieli metalowej i obniżeniu temperatury do 425°C odlewa się płynny stop cynku do żeliwnych form odlewniczych o temperaturze od 180° do 270°C za pomocą kielni odlewniczej.

Po odlaniu płynnego metalu zgarnia się z jego powierzchni warstwę tlenku, po czym przykrywa się formę odlewniczą na przykład blachą cynkową i następnie dopiero nagrzewa się od góry formę odlewniczą. Krzepnące wlewki stopu cynku ogrzewane są od góry i intensywnie chłodzone od dołu.

Formy odlewnicze po wyjściu spod instalacji grzewczej w dalszym ciągu przykryte są blachami, po czym po zdjęciu blach z form odlewniczych wlewek wyciągany jest z formy odlewniczej. Wlewek stopu cynku o temperaturze od 180°

do 200°C lub poniżej tej temperatury walcuje się wstępnie i wykańczająco znanym sposobem. Zawartość cyny do 0,008% wagowych nie wpływa ujemnie na podatność plastyczną przy walcowaniu w przypadku kiedy zawartość ogółem arsenu, antymonu, glinu i tlenu w stopie cynkowym wynosi poniżej 0,05% wagowych, przy jednoczesnym zachowaniu sposobu wytwarzania stopu cynku według wynalazku.

Odmiana sposobu wytwarzania stopu cynku według patentu głównego polega na tym, że cynk hutniczy stapia się w temperaturze do 520°C, przy czym w czasie dodawania porcjami drugiego ciagu cynku hutniczego utrzymuje się temperaturę powyżej 480°C jednocześnie mieszając kapiel, po czym dodaje się cynk elektrolityczny lub rektyfikowany. Następnie stop cynku o temperaturze około 460°C odlewa się do form odlewniczych strumieniem poruszającym się wzdłuż całej formy odlewniczej. W formie odlewniczej z kolei poddaje się płynny metal krzepnięciu w określonych warunkach, które przeciwdziałają segregacji ołowiu w krzepnącym stopie cynku.

Sposób wytwarzania stopu cynku według patentu jest niedogodny przede wszystkim ze względu na konieczność stosowania cynku rektyfikowanego lub elektrolitycznego w celu utrzymania cyny w granicach do około 0,008% wagowych Sn. Dodatek zwłaszcza cynku elektrolitycznego lub rektyfikowanego umożliwia utrzymanie określonej ilości cyny w kąpieli stopu cynku, ale jednocześnie w praktyce powoduje obniżenie własności plastycznych przy zginaniu blach cynkowych otrzymanych ze stopu cynku według patentu głównego. Poza tym kierowanie do kąpieli cynku rektyfikowanego lub elektrolitycznego powoduje przeważnie konieczność skierowania pierwszego odlewu cynku hutniczego w celu utrzymania zwłaszcza odpowiedniej ilości kadmu w kąpieli stopu cynku, chociaż z cynku rektyfikowanego jak i elektrolitycznego w trakcie ich otrzymywania oddzielano celowo kadm, aby podnieść w tych cynkach zawartość czystego metalu.

Znany sposób usuwania cyny ze stopu cynku przeznaczanego do przeróbki plastycznej polega na tym, że do płynnej kąpieli cynkowej kieruje się metaliczny sól, który tworzy następujące fazy międzymetaliczne: Na_4Sn , Na_2Sn , Na_4Sn_3 , NaSn i NaSn_2 . Te fazy międzymetaliczne następnie wypływają na powierzchnię kąpieli i są z kolei usuwane z pieca hutniczego.

Niedogodnością tego sposobu jest głównie brak możliwości usunięcia cyny poniżej 0,01% wagowych Sn lub nawet poniżej 0,015% wagowych. Wadą tego sposobu jest także znaczne zużycie metalicznego sodu, ponieważ tworzy się także faza międzymetaliczna NaZn , co powoduje powstanie znacznej ilości zgarów cynkowych, z których trudno jest odzyskać cynk, zwłaszcza na drodze pirometalurgicznej. Poza tym nawet nieznaczna ilość sodu w postaci faz międzymetalicznych w stopie cynku obniża jego własności plastyczne.

Celem wynalazku jest usunięcie lub co najmniej zmniejszenie niedogodności powstałych przy znanych sposobach wytwarzania cynku do przeróbki plastycznej. Aby osiągnąć ten cel wytyczono sobie zadanie opracowania sposobu wytwarzania stopu cynku do przeróbki plastycznej z jednoczesnym oddzieleniem cyny ze stopu cynku otrzymanego zwłaszcza z cynków hutniczych.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia lub co najmniej zmniejszenia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że najkorzystniej trzeci ciąg cynku hutniczego otrzymywanego przez redukcję tlenkowych związków cynku w piecach destylacyjnych o mufiach poziomych lub cynk hutniczy otrzymany w piecu szyb-

wym do jednoczesnego wytwarzania cynku i ołowiu albo mieszaninę cynków hutniczych zawierających zwłaszcza powyżej 0,01% wagowych cyny lub do 0,1% wagowych As i powyżej tej granicy stapia się w piecu płomiennym lub indukcyjnym w temperaturze do 480°C lub powyżej tej granicy. W trakcie stapiania cynku kieruje się okresowo lub w sposób ciągły do kąpieli metalowej porcjami ołów czysty w postaci płynnej lub płyt albo bloków, który zawiera do 0,001% wagowych Sn i do 0,001% wagowych As z tym, że kapiel metalową miesza się aż do osiągnięcia zawartości cyny w cynku do 0,008% wagowych lub nieco powyżej tej granicy. Następnie płynny metal poddaje się rafinacji metodą likwacji znanym sposobem. W trakcie mieszania płynnego cynku z ołowiem i także po rafinacji metodą likwacji okresowo lub w sposób ciągły usuwa się z dna wanny topielnej ołów, który poddaje się rafinacji znanym sposobem. Po przepłynięciu płynnego metalu z wanny rafinacyjnej do odlewniczej poddaje się go rafinacji chemicznej najkorzystniej polistyrenem w ilości do 1 kg na 1 tonę cynku, a następnie odlewa się w znany sposób uzyskany stop do form odlewniczych.

Ilość czystego ołowiu kierowanego do kąpieli cynkowej jest różna w zależności od zawartości cyny i arsenu w cynku, a najkorzystniej gdy na 1 część wagową cynku daje się do 1,5 części wagowej czystego ołowiu, przy utrzymaniu jednocześnie w wannie topielnej około 1/2 wagowo ilości ołowiu w stosunku do całego płynnego metalu.

Odzyskany cynk w postaci metalicznej w czasie rafinacji ołowiu kieruje się do rektyfikacji cynku, a żużel ługuje się wodą. Uzyskany roztwór poddaje się znanej przeróbce na drodze hydrometalurgicznej, a pozostały z ługowania osad suszy się oraz praży i najkorzystniej przerabia się po zgrudkowaniu na drodze pirometalurgicznej.

Sposób wytwarzania stopu cynku do przeróbki plastycznej według wynalazku nieoczekiwanie umożliwia uprzednienie cynku hutniczego, zawierającego zwłaszcza znaczne ilości cyny i arsenu do przeróbki plastycznej oraz pozwala na stosowanie cynku hutniczego o niskiej zawartości kadmu i jednocześnie wyeliminowanie stosowania cynku rektyfikowanego i elektrolitycznego w celu obniżenia zawartości cyny w cynku rafinowanym.

Sposób wytwarzania stopu cynku do przeróbki plastycznej według wynalazku polega na tym, że trzeci ciąg cynku hutniczego otrzymywanego przez redukcję tlenkowych związków cynku w piecach destylacyjnych o mufiach poziomych lub cynk hutniczy otrzymywany w piecu szybowym do jednoczesnego wytwarzania cynku i ołowiu stapia się w piecu płomiennym lub indukcyjnym w temperaturze od 425° do 480°C. Cynki hutnicze kierowane do stapiania zawierają do 0,01% wagowych Sn lub powyżej tej granicy oraz do 0,1% wagowych As lub powyżej tej granicy. W trakcie stapiania cynku w postaci płynnej lub w postaci płyt albo bloków kieruje się okresowo lub w sposób ciągły do kąpieli metalowej porcjami czysty ołów w postaci płynnej lub płyt albo bloków, który zawiera do 0,001% wagowych Sn oraz do 0,001% wagowych As i w podobnych ilościach Sb, Fe i Cu. W czasie dodawania ołowiu kapiel cynkową miesza się w celu wielokrotnego zetknięcia się płynnego cynku z ołowiem. Po dodaniu czystego ołowiu i w czasie mieszania kąpieli metalowej następuje przechodzenie drogą dyfuzji do ołowiu takich zanieczyszczeń jak cyna i arsen aż do osiągnięcia równowagi, przy czym zawartość cyny w ołowiu jest zwykle do dwóch razy większa niż w cynku rafinowanym. Proces dodawania ołowiu i mieszania ołowiu z cynkiem dokonuje się aż do osiągnięcia zawartości cyny w cynku do 0,008% wagowych Sn lub nieco powyżej tej granicy. Podczas mieszania płyn-

nego cynku z otowiem okresowo lub w sposób ciągły usuwa się z dna wanny topielnej otów i jednocześnie kieruje się do kąpieli płynny otów lub w postaci płyt lub bloków. Ilość kierowanego do kąpieli otowiu czystego jest różna w zależności od zawartości cyny i arsenu w cynku hutniczym, ale najkorzystniej jest gdy na 1 część wagową cynku daje się do 1,5 części wagowej czystego otowiu. Następnie płynny metal poddaje się rafinacji metodą likwacji. W efekcie tego otrzymuje się cynk rafinowany w górnej części kąpieli oraz otów, który zbiera się na dnie wanny topielnej. Z kolei po przepłynięciu cynku z wanny topielnej do odlewniczej pieca płomiennego lub indukcyjnego płynny cynk poddaje się rafinacji chemicznej na przykład polistyrenem w ilości około 1 kg na 1 tonę cynku w celu odgazowania kąpieli metalowej i usunięcia z niej wtrąceń tlenkowych.

Usunięty natomiast otów z wanny topielnej poddaje się odcynkowaniu najpierw przez ochłodzenie kąpieli otowiu do temperatury od 330° do 350°C. Na powierzchnię kąpieli wraz z cynkiem z otowiu wypływa także miedź i inne metale o wyższej temperaturze topnienia. Płynny metal ściąga się z kąpieli otowiu i kieruje następnie najkorzystniej do procesu rektyfikacji cynku, w którym dokonuje się jednocześnie koncentracji indu i srebra. Dla dalszego zmniejszenia cynku w otowiu podgrzewa się kapiel metalową od 550° do 700°C lub powyżej tej granicy, zgarnia się dokładnie z powierzchni metalu żużel i zanurza się dzwon półkolistego kształtu do wysokości 1,6 metra, po czym podłącza się dzwon z pompą próżniową utrzymując ciśnienie w granicach do 10 mm słupa Hg a do kondensatora par cynku przyłącza się przewody wody chłodzącej. Wskutek wytworzenia próżni i ogrzewania cynk znajdujący się w kąpieli otowiu paruje a pary uchodzą do kondensatora gdzie kondensują w zależności od natężenia chłodzenia w postaci płynnej lub stałej. Proces odzyskiwania cynku prowadzi się aż do osiągnięcia zawartości cynku poniżej 0,1% wagowych lub powyżej tej granicy z tym, że uzyskany cynk jest znacznie zanieczyszczony i kieruje się go do procesu rektyfikacji cynku, gdzie jednocześnie dokonuje się koncentracja indu i cyny. Następnie usuwa się z otowiu cynk, cynę, arsen i antymon znanymi metodami, najkorzystniej przez rafinację solami, za pomocą wodorotlenku sodowego i azotanu sodowego. Oczyszczony otów kieruje się do kąpieli cynkowej, gdzie następuje jego wzbogacenie w cynę i/lub w arsen.

Uzyskany żużel z rafinacji otowiu ługuje się wodą aż do rozpuszczenia zawartego w nim cynianu sodowego i wodorotlenku sodowego, po czym uzyskany roztwór kieruje się do odcynkowania najkorzystniej metodą elektrolityczną. Pozostający osad po ługowaniu żużla zawiera głównie cynk w postaci wodorotlenku cynkowego. Osad ten suszy się i praży aż do rozłożenia wodorotlenku cynkowego, po czym odzyskuje się z tego materiału najkorzystniej na drodze pirometalurgicznej po jego zgrudkowaniu w piecach destylacyjnych o mufach poziomych lub w piecu szybowym do jednoczesnego otrzymywania cynku i otowiu.

Cynk rafinowany z wanny odlewniczej po ewentualnym dodaniu jeszcze pierwszego lub drugiego ciągu cynku hutniczego, w celu utrzymania zawartości kadmu do 0,05% wagowych obniża się temperaturę kąpieli do 425°C. Po uspokojeniu kąpieli metalowej odlewa się płynny stop cynku do form odlewniczych w znany sposób. Następnie wlewek stopu cynku o temperaturze od 180° do 220°C lub poniżej tej temperatury walcuje się wstępnie i wykańczająco znanym sposobem.

W sposobie wytwarzania stopu cynku do przeróbki plasty-

cznej przewiduje się odmiany, ulepszenia i uzupełnienia. Przykładowo proces mieszania otowiu z cynkiem prowadzić można w wyższych temperaturach i przy większym udziale wagowym otowiu w stosunku do cynku. Do rafinacji chemicznej można stosować inny środek rafinacyjny, a zwłaszcza związki organiczne rozkładające się w wyższych temperaturach. Proces odcynkowania natomiast otowiu można prowadzić z wykorzystaniem ciepła jawnego zawartego w otowiu bezpośrednio metodą próżniową.

Sposób wytwarzania stopu cynku do przeróbki plastycznej może być także z powodzeniem zastosowany do oczyszczania cynku kondensowanego, zwłaszcza od arsenu, za pomocą płynnego otowiu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stopu cynku do przeróbki plastycznej, zawierającego od 0,003 do 0,008% wagowych cyny lub nieco powyżej tej granicy przy jednoczesnym zachowaniu do 0,05% wagowych kadmu, do 0,05% wagowych żelaza oraz do 1,4% wagowych otowiu lub nawet do 2,4% wagowych tego dodatku składający się zgodnie z patentem nr 52650 z procesu stapiania cynku, rafinacji płynnego metalu i odlewania do form odlewniczych otrzymanego stopu, **znamienny tym**, że najkorzystniej trzeci ciąg cynku hutniczego otrzymanego przez redukcję tlenkowych związków cynku w piecach destylacyjnych o mufach poziomych lub cynk hutniczy otrzymany w piecu szybowym do jednoczesnego wytwarzania cynku i otowiu albo mieszaninę cynków hutniczych, zawierających zwłaszcza powyżej 0,01% wagowych cyny i/albo do 0,1% wagowych As lub powyżej tej granicy stapia się w piecu płomiennym lub indukcyjnym w temperaturze do 480°C lub powyżej tej granicy, przy czym w trakcie stapiania cynku kieruje się okresowo lub w sposób ciągły do kąpieli metalowej porcjami otów czysty w postaci płynnej lub płyt albo bloków, zawierający do 0,001% wagowych cyny i do 0,001% wagowych As z tym, że kapiel metalową miesza się aż do osiągnięcia zawartości cyny w cynku do 0,008% wagowych lub nieco powyżej tej granicy, po czym płynny metal poddaje się rafinacji metodą likwacji znanym sposobem, przy czym w trakcie mieszania płynnego cynku z otowiem i także po rafinacji metodą likwacji, okresowo lub w sposób ciągły usuwa się z dna wanny topielnej otów, który poddaje się rafinacji podczas gdy płynny metal po przepłynięciu z wanny topielnej do odlewniczej poddaje się rafinacji chemicznej najkorzystniej polistyrenem w ilości do 1 kg na 1 tonę cynku, a następnie odlewa się w znany sposób uzyskany stop do form odlewniczych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ilość otowiu czystego kierowanego do kąpieli cynkowej jest różna w zależności od zawartości cyny i arsenu w cynku, najkorzystniej gdy na 1 część wagową cynku daje się do 1,5 części wagowej otowiu czystego przy utrzymaniu jednocześnie w wannie topielnej około 1/2 wagowo ilości otowiu w stosunku do całego płynnego metalu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że otów zanieczyszczony cynkiem poddaje się rafinacji znanymi metodami, przy czym odzyskany cynk w postaci metalicznej kieruje się do rektyfikacji cynku a żużel ługuje się wodą, uzyskany roztwór z kolei poddaje się znanej przeróbce na drodze hydrometalurgicznej, a pozostały z ługowania osad suszy się oraz praży i najkorzystniej przerabia się po zgrudkowaniu na drodze pirometalurgicznej.