



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.01.1973 (P. 165578)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.04.1975

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1977

MKP C22b 9/08
C22c 1/06

Int. Cl.² C22B 9/08
C22C 1/06

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Janusz Pacałowski, Jerzy Heler, Mirosław Lachowski,
Aleksander Sałaga, Mieczysław Berecki, Józef Szymański

Uprawniony z patentu: Zakłady Hutniczo-Przetwórcze Metali Nieżelaznych
„Hutmen”, Wrocław (Polska)

Sposób rafinacji brązów zawierających cynę, cynk i ołów od zanieczyszczeń niemetalicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób rafinacji brązów cynowych, cynowo-fosforowych, cynowo-cynkowych, cynowo-ołowiowych oraz cynowo-cynkowo-ołowiowych od zanieczyszczeń niemetalicznych jak rozpuszczone w nich gazy lub związki metali z tlenem i siarką.

Wytwarzane w piecach płomiennych lub elektrycznych brązy zawierające jako składniki stopowe cynę, cynk i ołów, szczególnie przy użyciu do wsadu złomu i odpadów, posiadają znaczne ilości zanieczyszczeń niemetalicznych, które w gotowym stopie występują w postaci związków chemicznych, jak tlenki i siarczki lub jako rozpuszczone w metalu gazy, takie jak wodór, dwutlenek siarki i inne. Obecność zanieczyszczeń niemetalicznych powoduje poważne obniżenie własności brązów, co w rezultacie odbija się na jakości gotowych wyrobów.

Obecnie stosowane sposoby wytwarzania brązów, zawierających jako składniki stopowe cynę, cynk i ołów przy użyciu do wsadu złomów, opierają się na przetapianiu wsadu pod środkami zabezpieczającymi przed przedostawaniem się do kąpieli zanieczyszczeń niemetalicznych. Takimi środkami są węgiel drzewny lub stłuczka szklana.

Wadą tego sposobu wytwarzania jest to, że podczas procesu nie następuje usuwanie zanieczyszczeń niemetalicznych, co przy stosowaniu złomu we wsadzie, który może zawierać duże ilości wilgoci, smarów, tlenków i innych zanieczyszczeń, otrzymane

2

stopy nie mogą posiadać wysokich własności. Podczas produkcji brązów ze wsadów złomowych do rafinacji od zanieczyszczeń niemetalicznych używa się topników ekstrakcyjnych o składzie 20—60% boraksu ($\text{Na}_2\text{BO}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), 20÷60% węgla sodu, 10÷40% piasku oraz 5÷20 fluorytu. Topniki te zapewniają usunięcie zanieczyszczeń niemetalicznych, występujących w postaci związków chemicznych jedynie w przypadku wsadu o niewielkim stopniu utlenienia. Dla brązów wytwarzanych przy użyciu złomów pokrycia te nie są w pełni skuteczne, a ich stosowanie wymaga poważnego przedłużenia czasu trwania wytopu. Dodatkową wadą rafinacji za pomocą topników jest to, że sposób ten nie zapewnia usuwania gazów z roztopionego metalu. Proces oczyszczania topionych brązów z zawartych w nich gazów prowadzony jest obecnie przez przedmuchiwanie kąpieli gazami obojętnymi, na przykład azotem lub dwutlenkiem węgla. Przedmuchiwanie gazami obojętnymi zapewnia jedynie usunięcie gazów rozpuszczonych w kąpieli, ale nie powoduje skutecznej rafinacji od zanieczyszczeń niemetalicznych, występujących w postaci związków chemicznych. Wadą przedmuchiwania kąpieli gazami obojętnymi jest także to, że istnieje możliwość występowania w nich tlenu, co — powodując dodatkowe utlenienie stopu — wpływa na obniżenie jego jakości. Oczyszczanie gazów obojętnych z tlenu w warunkach przemysłowych jest trudne do wykonania, ze względu na brak odpowiednich rozwiązań technicz-

nych na skalę produkcyjną i ekonomicznie uzasadnione. Podczas wytwarzania brązów zawierających jako składniki stopowe cynę, cynk lub ołów głównie ze wsadów złomowych w piecach płomien-
nych i elektrycznych dużych pojemności stosowanie
przedstawionych sposobów rafinacji od zanieczyszczeń niemetalicznych nie jest w pełni skuteczne,
ze względu na ich znaczne zawartości we wsadzie.

Celem niniejszego wynalazku jest rafinacja od zanieczyszczeń niemetalicznych brązów zawierających cynę, cynk i ołów, produkowanych przy udziale
złomu dla zapewnienia wysokich własności tych stopów a zadaniem wynalazku jest opracowanie
sposobu prowadzenia procesu technologicznego do realizacji tego celu.

Zgodnie z wytyczonym zadaniem zagadnienie to zostało rozwiązane według wynalazku w ten sposób, że zanieczyszczenia niemetaliczne z kąpieli brązów zawierających cynę, cynk i ołów wytwarzanej przy udziale złomów i odpadów w piecach
płomien-nych lub elektrycznych dużych pojemności, usuwane są przez pokrycie ciekłego stopu topnikiem o składzie 25÷55% węglanu sodu, 2÷6% sadzy
aktywowanej, 4÷10% chlorku sodu, 15÷25% węglanu baru, 15÷25% boraksu oraz 10÷25% fluorytu w ilości 0,5÷3% wagowych wsadu z równo-
czesnym przedmuchiwaniami kąpieli gazem oboję-

Przykład zgodnie z przedmiotem wynalazku wsad złomowy do produkcji brązu cynowego o składzie zgodnym z obowiązującymi normami przetapia się pod topnikiem, zawierającym 25÷55% węglanu sodu (Na_2CO_3), 15÷25% węglanu baru (BaCO_3), 15÷
25% boraksu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), 2÷6% sadzy aktywowanej, 4÷10% chlorku sodu i 10÷25% fluorytu (CaF_2) w ilości 0,5÷3% wagowych wsadu. Po
stopieniu wsadu i wymieszaniu kąpieli w temperaturze około 1150°C pobiera się próbki, celem ustalenia ilości zanieczyszczeń niemetalicznych a następnie po upłynięciu żużla przez wprowadzenie
nowej porcji topnika przystępuje się do ich usuwania. Przy zawartości gazów ocenianej z próby porowatości stopu, wynoszącej powyżej 1% oraz ilości
tlenków ocenionej sumarycznie na powyżej 1% masy wsadu, usuwa się przez przedmuchiwanie kąpieli azotem przez okres 5÷20 min. Po zakończeniu
przedmuchiwania i odczekaniu przez okres 5÷15 min. dokonuje się usunięcia reszty zanieczyszczeń niemetalicznych przez wprowadzenie porcjami na
dno kąpieli sześciochloroetanu (C_2Cl_6) w ilości 0,02÷1,5%, przy czym ze względu na zachowanie bezpiecznych warunków pracy jednorazowa porcja
nie powinna przekraczać 0,03% masy wsadu. Wykonane sposobem według wynalazku brązy posiadają następujące własności mechaniczne:

Nazwa stopu	Wytrzymałość na rozciąganie R_m 10 MN/m		Wydłużenie względne A5 %		Uzysk procesu %	
	Przetop pod topnikiem boraks-węglan sodu-piasek	Sposób topienia według wynalazku	Przetop pod topnikiem boraks-węglan sodu-piasek	Sposób topienia według wynalazku	Przetop pod topnikiem boraks-węglan sodu-piasek	Sposób topienia według wynalazku
brąz cynowy CuSn10	23,7	25,1	3,3	5,3	92,3	97,1
brąz cynowo-fosforowy CuSnP10	22,5	26,0	3,4	5,8	95,3	97,4
brąz cynowo-cynkowo-olowowy CuSn4Zn7Pb6	18,6	28,6	6,9	25,0	94,8	96,7

tnym w czasie 5÷20 min., a następnie przez wprowadzenie na dno kąpieli sześciochloroetanu (C_2Cl_6) w ilości 0,02÷1,5% wagowych wsadu. Zgodnie z wynalazkiem zastosowanie topnika z równoczesnym
przedmuchiwaniami kąpieli azotem w pierwszej fazie usuwania zanieczyszczeń niemetalicznych umożliwia częściową rafinację stopu od tlenków i gazów oraz zapobiega ponownej penetracji gazów do
roztopionego metalu. Wprowadzenie sześciochloroetanu (C_2Cl_6) do kąpieli powoduje jego rozkład oraz reagowanie chloru z pozostałymi zanieczyszczeniami
niemetalicznymi, przy czym węgiel pochodzący z rozkładu sześciochloroetanu działa jako katalizator. Stosowanie sześciochloroetanu powoduje zarówno rafinację od zanieczyszczeń niemetalicznych,
występujących w postaci gazów jak i związków chemicznych oraz umożliwia wprowadzenie chloru w ściśle określonych, niewielkich ilościach, co stwarza bezpieczne warunki pracy.

Jak wynika z przedstawionych przykładowo danych, sposób rafinacji od zanieczyszczeń niemetalicznych brązów zawierających cynę, cynk i ołów, umożliwia znaczne podwyższenie własności tych stopów oraz zwiększenie uzysku podczas procesu wytwarzania brązów w porównaniu z dotychczas znanymi sposobami produkcji.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób rafinacji brązów zawierających cynę, cynk i ołów od zanieczyszczeń niemetalicznych takich jak rozpuszczone w nich gazy lub związki metali z tlenem i siarką, **znamienny tym**, że zanieczyszczenia niemetaliczne usuwa się przez pokrycie kąpieli topnikiem o składzie 25÷55% węglanu sodu, 15÷
25% węglanu baru, 15÷25% boraksu, 2÷6% sadzy aktywowanej, 4÷10% chlorku sodu i 10÷25% fluorytu, stanowiących łącznie 0,5÷3% masy wsadu.

du, a następnie resztki zanieczyszczeń niemetalicznych usuwa się przez wprowadzenie na dno kąpeli sześciochloroetanu C_2Cl_6 w ilości $0,02 \div 1,5\%$ masy wsadu — przy czym w przypadku gdy w roztopio-

nym brązie zawartość gazów oceniana z próby porowatości stopu wynosi powyżej 1% kąpiel jest przedmuchiwana azotem zanim zostanie wprowadzony na dno kąpeli sześciochloroetan.