

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49664

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23.VII.1964 (P 105 281)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowane: 29.V.1965

Kl. 40a, 25/06

MKP C 22 b

UKD 669.648

Urząd Patentowy
PRL

Współtwórcy wynalazku: inż. Artur Krasnokucki, mgr inż. Stefan Zieliński, mgr Jan Chmielowski

Właściciel patentu: Zakłady Cynkowe „Silesia” Przedsiębiorstwo Państwowe, Katowice-Wełnowiec (Polska)

Sposób otrzymywania cyny wtórnej z odpadów metalurgicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania cyny w piecach obrotowych z odpadów metalurgicznych powstałych w procesie elektrolitycznego odzysku cyny z blach białych (szlamów anodowych lub szlamów poddanych procesowi odzysku cyny przez cementację cynkiem w roztworze kwasu solnego oraz wapna po regeneracji elektrolitu) oraz popiołów, żużli i zgarów cynowych powstałych przy stapianiu zbrykietowanej gąbki cynowej, rafinowaniu albo przetapianiu cyny metalicznej.

Dotychczas popioły, żużle i zgary cynowe posiadające od 20—40% wagowych Sn (w dalszej części opisu i zastrzeżeniach, % należy również rozumieć jako procenty wagowe) oraz szlam anodowy zawierający od 15—30% Sn w postaci metalicznej przerabiano po zmieszaniu z węglem, fluorytem lub boraksem, sodą oraz niekiedy z wapnem palonym, w piecach płomiennych lub tyglach gdzie otrzymywano cynę surową i żużel, z którego następnie pozostałości cyny odzyskiwano w piecu szybowym. Proces odzysku w tych piecach przebiegał powoli z powodu utrudnionej redukcji tlenków cyny, przy tym powstawało dużo żużla zawierającego znaczne ilości cyny, który nie mógł być zawracany do pieca, ponieważ nie powodował poprawy stopnia odzysku cyny z przerabianych surowców a jedynie powodował jego gęstopłynność. Poza tym, wadą tego sposobu jest znaczne parowanie cyny w postaci SnO pomimo powłoki żużlowej, na sku-

2

tek braku w niektórych częściach kąpieli węgla — reduktora.

Także stosowany sposób odzysku cyny ze szlamu anodowego i innych odpadów cynononnych przez rozpuszczanie zawartej w tych materiałach cyny w kwasie solnym pozwala przez cementację cynkiem odzyskać cynę w postaci gąbki, którą po zbrykietowaniu przetapia się na cynę metaliczną. Ten sposób odzysku jest łatwy w praktyce produkcyjnej, jednak wadą jego jest niski stopień odzysku cyny (poniżej 80%). Z tego powodu, pozostałość po rozpuszczeniu zawiera średnio od 3—7% Sn, która jest w postaci związanej (np. z SiO_2 lub SnCl_2). Pozostałość po cementacji przerabiano w piecu płomiennym, ale z bardzo niskim stopniem odzysku, ponieważ cyna w postaci chlorku cynowego oraz znaczne ilości chlorku cynku posiadają niską temperaturę wrzenia (sublimacji) i powodowały straty cyny w pyłach.

Przerabianie szlamu anodowego, pozostałości po cementacji zgarów cynowych w piecach szybowych oraz innych surowców zawierających powyżej 10% Sn jest niecelowe, ponieważ zamiar musiałby być poddany spieczeniu lub zbrykietowaniu. Poza tym, zwykle, wsad bogatszy w cynę nie poddaje się przerobowi w piecu szybowym, bowiem w tym procesie są znaczne straty cyny w pyłach a otrzymana cyna posiada znaczne zanieczyszczenia żelazem.

Znany sposób przerobu popiołów, żużli i zgarów cynowych oraz pozostałości po cementacji szlamu anodowego zmieszanych z węglem, fluorytem lub boraksem oraz sodą w piecach obrotowych dawał z powodu zawartości chlorków cyny i cynku znaczne straty Sn w pyłach, przy tym znaczna ilość cyny przechodziła do żużla. Zawartość cyny w żużlu przeważnie przekracza 8% Sn. W przypadku odzysku cyny w piecach obrotowych z materiałów cynonośnych po ich uprzednim rozdrobieniu w młynach kulowych i następnie odsianiu blaszek metalicznych, pozostałość Sn w żużlu była jeszcze wyższa. Zawartość cyny w tych przypadkach przekraczała przeważnie 10% Sn.

Wady powyższe usuwa sposób według wynalazku, którego istota polega na takim doborze składników namiaru z dodatkiem wapna poregeneracyjnego z elektrolizy cyny oraz zawrotów żużla, który umożliwia odzysk cyny zawartej we wsadzie do 90%.

Namiar złożony z materiałów cynonośnych w postaci popiołów, zgarów cynonośnych, żużli porafinacyjnych i z przetapiania cyny, pozostałości po cementacji szlamu anodowego z elektrolizy cyny miesza się z miałem węglowym lub koksiem albo innym reduktorem węglowym w ilości od 6—18% w stosunku do surowców cynonośnych, sodą od 2—4%, fluorytem lub boraksem do 2% oraz zawierającym do 5% Sn podsuszonym wapnem poregeneracyjnym w ilości do 10%. Ilość dodatku wapna poregeneracyjnego uzależniona jest od zawartości w namiarze chlorku cynowego i chlorku cynkowego z tym, że przy 10% dodatku wapna poregeneracyjnego do wsadu dodaje się górne granice sody to jest 4% a niekiedy nawet 5%. Namiaru mieszanego nie należy zbyt zwilżać, ponieważ powoduje to w czasie przetapiania znaczne straty w pyłach w okresie szybkiego odparowywania wody niezwiązanej.

Przygotowany namiar ładuje się do słabo nagrzanego pieca obrotowego będącego w ruchu. W czasie załadowywania pieca odparowuje wilgoć niezwiązana i prawie cała wilgoć higroskopijna szczególnie z wapna poregeneracyjnego i chlorku cynku. Następnie, w momencie zakończenia załadunku piec podgrzewa się intensywnie do temperatury 1200°C, i obraca się przez 15 do 20 minut. Wsad w tym okresie ulega zmięknieniu i spiecznieniu. Następnie nieznacznie podwyższa się temperaturę, a piecowi obrotowemu nadaje się periodyczne zmiany kierunku ruchu. Pracuje on tak około półtorej godziny jak piec wahadłowy z tym, że po tym okresie do końca wytopu piec obraca się normalnie. W okresie periodycznych zmian kierunku obrotu pieca obrotowego następuje rozkład związków cyny i szybka redukcja tlenu cynowego. Cyna związana w postaci chlorku cynowego jak i chlorek cynku dzięki obecności wapna

w aktywnej postaci nie ulatniają się, tylko reagują ze sobą tworząc chlorek wapnia. Cyna powstała z rozłożenia chlorku cynowego w czasie ruchu obrotowego bębna przechodzi do płynnego metalu a cynk utlenia się tworząc ZnO.

W okresie prób stosowano także wapno palone, ale uzyskiwano gorsze wyniki, ponieważ były znaczne straty cyny w pyłach.

Po pierwszym wytopie, zawraca się do namiaru żużel, przy czym wtedy dodaje się średnio od 5—7% wapna poregeneracyjnego. Po kilkakrotnym dodaniu żużla do namiaru może się okazać, że znajduje się w nim znaczna ilość Al_2O_3 , ZnO, CaO oraz FeO (powyżej 30%) które powodują, że żużel staje się trudnotopliwy tworząc ciastowatą masę. Gdy taki żużel zawiera powyżej 2% Sn eliminuje się go ze wsadu i dodaje do namiaru złożonego z żużli po redukcji popiołów ze stopów lozyskowych oraz drukarskich i przeznaczonego do przerobu w piecu szybowym.

Do następnego, przygotowanego wsadu dodaje się żużel niezutyty w poprzednich wytopach.

Metal otrzymany tym sposobem nadaje się do wytwarzania stopów wstępnych (mateczników) przeznaczonych na stopy na łożyska ślizgowe.

Sposób otrzymywania cyny sposobem według wynalazku pozwala w znanym piecu obrotowym na odzysk cyny do 90%, to jest więcej niż z przerobu żużli w piecach szybowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania cyny wtórnej z odpadów metalurgicznych w szczególności powstałych przy elektrolitycznym odzysku cyny z odpadów blach białych, polegający na otrzymywaniu jej w piecu obrotowym z namiaru złożonego ze składników cynonośnych, węgla-reduktora, fluorytu i sody, **znamienny tym**, że namiar zawierający chlorki cyny oraz cynku pochodzące z cementacji szlamu anodowego miesza się z wapnem poregeneracyjnym w ilości do 10% i poddaje redukcji w piecu obrotowym.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu osiągnięcia najwyższego odzysku cyny stosuje się zawroty żużla z wytopów poprzednich do następnie przygotowywanego namiaru, przy czym wtedy dodaje się wapno poregeneracyjne w ilości od 5—7%.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że namiar ładuje się do słabo nagrzanego pieca obrotowego będącego w ruchu, po czym w momencie zakończenia załadunku piec podgrzewa się intensywnie do temperatury 1200°C z tym, że piec obraca się przez 15 do 20 minut, po czym zmienia się okresowo kierunek ruchu pieca który pracuje tak około półtorej godziny jak piec wahadłowy a po tym okresie do końca wytopu piec obraca się normalnie.