

Julian PLEWA, Józef STEINDOR,
Jerzy SZYMAŃSKI, Barbara BORYCZKA

SPOSÓB OZNACZANIA ZAWARTOŚCI METALICZNEJ CYNY W ZGARACH CYNOWYCH ZA POMOCĄ TERMICZNEJ ANALIZY RÓŻNICOWEJ

Streszczenie. Przedstawiono sposób oznaczania zawartości cyny metalicznej w zgarach cynowych za pomocą pomiaru efektu topnienia metalu występującego w odpadach metodą termicznej analizy różnicowej (DTA). Porównując wielkość tego efektu z wyznaczoną doświadczalnie dla cyny zależnością: wielkość efektu topnienia - masa próbki, można ze znaczną dokładnością określić procentową zawartość cyny w zgarach. W warunkach przeprowadzonych badań uzyskana zależność: wielkość efektu topnienia - masa próbki, posiadała charakter prostoliniowy.

Wstęp

Wśród wtórnych surowców cynonośnych wyróżnić należy zgary, żużle, szlamy lub pyły, tak cynowe, jak i stopów cyny. Wyróżnienie to należy rozumieć w ten sposób, że jest to materiał zawierający oprócz kropli lub skrzących metalicznej cyny, tlenki cyny, a także chlorki cynku, potasu, amonu, czasami boraks, związki wapnia, kalafonię, kój i inne. Zależy to od tego, z jakich technologii lub operacji technologicznych dany odpad pochodzi. Skład i charakter tych produktów narzuca technologie odzysku z nich cyny, a dokładniejsze dane na temat składu jakościowego i ilościowego mogą określić postępowanie wstępne przed właściwym wytopem metalu.

Problem racjonalnego zagospodarowania odpadów cynonośnych posiada szczególne znaczenie z uwagi na wysoką cenę cyny i znaczne jej zużycie.

Według szacunków przeprowadzonych przez Sosima i współpracowników [1] w kraju powstaje rocznie ok. 820 t zgarów stopów cyny. Natomiast import cyny w roku 1979 wynosił 3879 t.

Wszelkie odpady cynonośne są zbierane i dostarczane do przerobu zgodnie z obowiązującą klasyfikacją [2]. Takie postępowanie pozwala na uzyskiwanie po przerobie wymienionych odpadów stopów użytecznych.

Obecnie odpady cynonośne przerabia się z wykorzystaniem kotłów (dla frakcji > 10 mm) i pieców bębnowych. Konkurencyjnym urządzeniem jest piec łukowo-oporowy, w którym to agregacie przerób zgarów cynowych jest bardziej efektywny aniżeli w piecu bębnowym [1].

W zależności od rodzaju odpadu (zawartość metali, ziarnistość, obecność topników) ich przerób w wymienionych urządzeniach prowadzi się według określonej technologii. Jednym z parametrów decydujących o jej wyborze jest zawartość składnika metalicznego. Podstawową metodą służącą do określania zawartości metalu w zgarach jest przetop wielkolaboratoryjny (30 - 40 zgarów) pozwalający na wydzielenie składników metalicznych.

Oprócz wymienionych metody przetopu zgarów cynoosnych zawartość metalu może być także oznaczona metodami chemicznymi [3]. Można także zachowując wymagane warunki próbobrania oznaczyć zawartość cyny w zgarach w oparciu o termiczną analizę różnicową. Metodę tę przedstawiono w pracy [4].

Zastosowanie DTA do oznaczania zawartości metali w materiałach zawierających składnik metaliczny

Metoda oparta na pomiarze efektu cieplnego towarzyszącego topnieniu metalicznego aluminium w próbce zgarów i popiołów aluminiowych i porównaniu wielkości tego efektu z odpowiednią krzywą kalibracyjną [4] pozwala na szybkie oznaczenie zawartości tego pierwiastka obecnego w badanym materiale w stanie metalicznym. Powyższa metoda [4] może znaleźć również zastosowanie w przypadku odpadów innych metali, przy czym wymagane jest, ażeby składnik metaliczny tych materiałów był metalem czystym lub stopem eutektycznym. Tylko w takich przypadkach na krzywej DTA otrzymuje się pojedynczy efekt cieplny topnienia, co umożliwia zastosowanie metody [4].

Do tego celu potrzebna jest dla danego metalu lub też stopu eutektycznego odpowiednia zależność kalibracyjna: zależność łącząca wielkość naważki metalu z wielkością pikę topnienia. Zwykle zależność taka ma charakter paraboliczny [4].

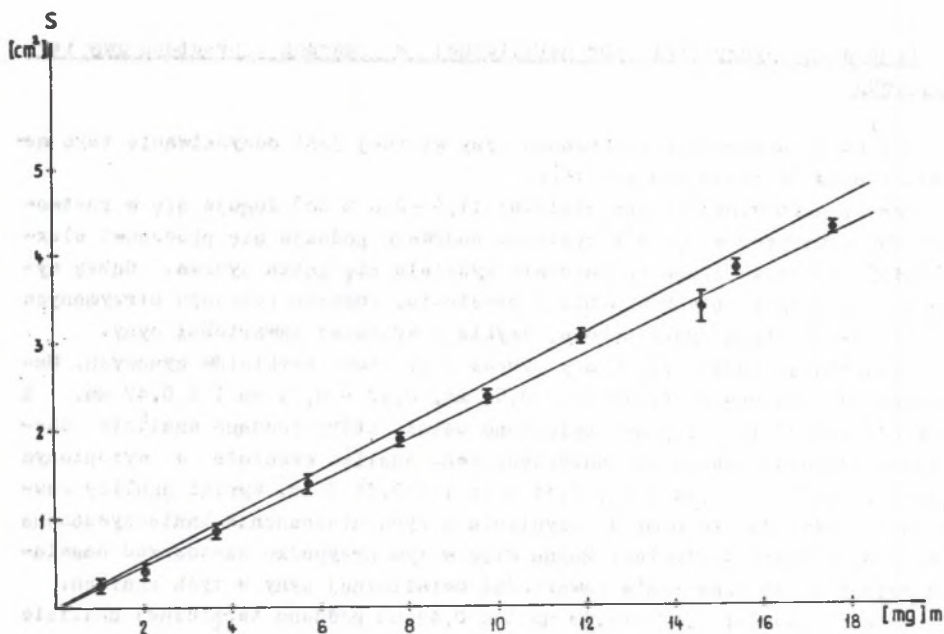
Dla uzyskania doświadczalnych danych, łączących wielkość naważki metalicznej cyny z wielkością pikę topnienia, wykonano pomiary DTA przy użyciu termoanalyzera TA 1 produkcji Mettler. Do badań użyto metalicznej cyny w postaci proszku o czystości 99,9%. Substancję wzorcową stanowił Al_2O_3 , przy czym jego naważka była stała i wynosiła 17 mg.

Uzyskaną zależność kalibracyjną przedstawiono na rys. 1. Należy zwrócić uwagę, że przedstawiona zależność posiada charakter prostoliniowy. Uzyskaną zależność kalibracyjną (rys. 1) określającą wpływ wielkości masy m metalicznej cyny na wielkość powierzchni S pikę DTA opisano następującym równaniem:

$$S = (0,2502 \pm 0,0080) m \quad (1)$$

Parametry równania (1) określono metodą najmniejszych kwadratów [5]. Współczynnik korelacji liniowej wynosi $r = 0,99980$.

Przedział ufności dla parametru równania (1) obliczono dla poziomu istotności $(1 - \alpha) = 0,95$ [5]. Przedział ten zaznaczono na rys. 1.



Rys. 1. Wpływ wielkości naważki metalicznej cyny na pole powierzchni pików DTA topnienia Sn. Substancja wzorcowa Al_2O_3 . Masa wzorcowa $m_0 = 17$ mg

Korzystając z równania (1) można znaleźć zależność łączącą procentową zawartość metalu w próbce zgarów z wielkością powierzchni S pików DTA uzyskanego dla tych zgarów, przy czym naważka zgarów winna wynosić $m_z = 17$ mg

$$w_{\text{Sn}} = 23,5038 S \% \quad (2)$$

W celu określenia poprawności takiego postępowania należy znać wielkość błędu pojedynczego pomiaru.

Biorąc pod uwagę poszczególne błędy wielkości pomiarowych oraz błąd zależności kalibracyjnej ($\Delta m = 0,2$, $\Delta a = 0,0080$, ΔS) można uzyskać informację o dokładności metody.

Błąd statystyczny oznaczenia zawartości metalicznej cyny w zgarach określa się z zależności:

$$\Delta w_{\text{Sn}} = w_{\text{Sn}} \left(0,0439 \pm \frac{\Delta S}{S} \right) \quad (2a)$$

gdzie:

ΔS - błąd oznaczenia wielkości powierzchni pików,

\bar{S} - średnia wartość powierzchni pików.

Oznaczenie zawartości cyny metalicznej w zgarach z przetopu cyny brykietowej

Jednym ze sposobów otrzymywania cyny wtórnej jest odzyskiwanie tego metalu z odpadów blach białych [6].

Odpady ocynowanej blachy stalowej (1,5 - 2,0 % Sn) łąguje się w roztworze NaOH. Otrzymany roztwór cynianu sodowego poddaje się procesowi elektrolizy, w wyniku czego na katodzie wydziela się gąbka cynowa. Gąbkę cynową po przemyciu brykietuje się i przetapia. Podczas przetopu otrzymanych brykietów powstają zgary cynowe, zwykle o wysokiej zawartości cyny.

Przedmiotem badań były zgary cynowe z przetopu brykietów cynowych. Materiał ten roziano na frakcje: $> 0,59$ mm, $0,42 - 0,59$ mm i $< 0,42$ mm. Z frakcji grubej ($> 0,59$ mm) wytopiono metal, który poddano analizie chemicznej w celu oznaczenia zanieczyszczeń. Analiza wykazała w wytopionym metalu: 1,28% Fe, 0,44 % Cu, 0,11 % Pb i $< 0,01$ % Sb. Wyniki analizy chemicznej wskazują, że mamy do czynienia z cyną nieznacznie zanieczyszczoną żelazem, miedzią i ołowiem. Można więc w tym przypadku zastosować omawianą metodę [4] do oznaczenia zawartości metalicznej cyny w tych zgarach.

Frakcje zgarów: $0,42 - 0,59$ mm i $< 0,42$ mm poddano termicznej analizie różnicowej stosując naważkę zgarów $m_z = 17$ mg. Wyniki oznaczeń zawartości cyny metalicznej w wymienionych frakcjach zgarów określone metodą przedstawioną w [4] zestawiono w tablicy 1. W tablicy tej podano również wyniki analizy chemicznej frakcji zgarów na zawartość cyny całkowitej otrzymane przy użyciu spektrofotometru absorpcyjnego. Uzyskane wyniki wskazują, że analizowane zgary są materiałem bogatym w cynę, przy czym jest to głównie cyna metaliczna.

Podsumowanie

Podobnie jak w przypadku zgarów aluminiowych [4] przedstawiona metoda oznaczenia zawartości składnika metalicznego w odpadach bazująca na wyniku termicznej analizy różnicowej (DTA) pozwala na szybkie wykonanie analizy, obciążonej stosunkowo małym błędem. Krzywa kalibracyjna dla zależności: powierzchnia pików topnienia w funkcji wielkości naważki cyny metalicznej została uzyskana przy użyciu termowagi TA 1 z wieszakiem DTA 22 i tygielkami stożkowymi alundowymi. Masa wzorcowa Al_2O_3 $m_0 = 17$ mg. Szybkość ogrzewania $\beta = 10$ K/min. Uzyskana zależność kalibracyjna jest zbliżona do linii prostej, co nie odpowiada znanym zależnościom doświadczal-

Tablica 1

Zestawienie wyników termicznej analizy różnicowej dla frakcji zgarów cynowych z przetopów brykietów cynowych oraz oznaczeń zawartości metalicznej cyny i cyny całkowitej w tym materiale

Nr	Rodzaj frakcji	Wychód %	Powierzchnia pików		Błąd pow. $\Delta S, \text{cm}^2$	Zaw. Sn met. $w_{\text{Sn}}, \%$	Bezwzględny błąd oznacz. $\Delta w_{\text{Sn}}, \%$	Zaw. Sn og. %
			S, g	\bar{S}, cm^2				
1	> 0,595	33,7	-	-	-	-	-	-
2	0,42 - 0,59	10,9	0,0191 0,0175	3,5780	0,1564	84,09	7,37	82,89 ^x
3	< 0,42	55,4	0,0145 0,0136	2,7470	0,0879	64,57	4,90	73,32
4	< 0,42	-	0,0136 0,0135	2,6591	0,0001	64,49	2,83	-

^x Jest prawdopodobne, że błąd oznaczenia zawartości składnika metodą spektrofotometryczną przy wysokich zawartościach tego składnika jest znaczny.

żona do linii prostej, co nie odpowiada znanym zależnościom doświadczalnym [4]. Zachowując wymienione warunki pomiaru i stosując ustaloną naważkę zgarów $m_z = 17$ mg można drogą porównania wielkości powierzchni pików DTA odpowiadającemu topnieniu metalicznej Sn zawartej w zgarach określić procentową zawartość tego metalu w próbce zgarów. Najważniejszą trudnością konieczną do pokonania w przedstawionej metodzie jest pobranie, uśrednianie i przygotowanie reprezentatywnej próbki. Wynika to z niejednorodności tego typu odpadów. Wydaje się, że przy bardzo skrupulatnym i poprawnym postępowaniu omawiana metoda może dać zadowalające wyniki w zakresie zawartości metalicznej cyny w zgarach powstających przy przerobie surowców cynośnych.

LITERATURA

- [1] Sosin J. i inni: Sprawozdanie IMN, Gliwice nr 2597/80 (niepublikowane).
- [2] Polska Norma PN - 76, H - 15716.
- [3] Struszyński M.: Analiza ilościowa i techniczna. PWT, Warszawa 1954, s. 88.
- [4] Plewa J., Steindor J.: Biuletyn IMN, 1981 (w druku).
- [5] Echschlager K.: Błędy w analizie chemicznej. PWN, Warszawa 1974.
- [6] Śliwa A., Godula R.: Rudy i Metale Nieżelazne, 2, 1969, 191-94.

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОЛОВА В ОЛОВЯННЫХ УГАРАХ НА ОСНОВЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗНОГО АНАЛИЗА

Р е з ю м е

В настоящей работе представлен способ определения содержания металлического олова в оловянных угарах с помощью измерения эффекта плавления выступающего в отходах методом термического разностного анализа (DTA). Сравнивая величины этого эффекта с определенной для олова опытным путем зависимостью: величина эффекта плавления - масса пробы, с большой точностью можно определить процентное содержание олова в угарах. В условиях проведенных исследований полученная зависимость: величина эффекта плавления - масса пробы, обладала прямолинейной характеристикой.

THE WAY OF DETERMINING THE CONTENT OF METALLIC TIN IN STANNIC MELTING LOSSES IN VIRTUE OF DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS

S u m m a r y

There was presented the way of determining the content of metallic tin

in stannic melting losses by means of the measurement concerning the effect of melting of metal appearing in melting losses using the method of differential thermal analysis (DTA). Comparing the quantity of this effect with the dependence experimentally calculated for tin; the quantity of the effect of melting - the mass of a sample, it is possible to determine with great accuracy the percentage content of tin in melting losses. In the conditions of the carried out investigations the obtained dependence: the quantity of the effect of melting - the mass of a sample, was of rectilinear character.