

Stanisław TUREK,  
Małgorzata MUCHA-PACHOLEWSKA,  
Danuta BARON-HANKE

Instytut Metali Nieżelaznych  
Politechnika Śląska

#### ODZYSKIWANIE METALI UŻYTECZNYCH ZE SZLAMÓW CYNOWO-OŁOWIOWYCH

**Streszczenie.** Proponowana w pracy metoda polega na wzbogacaniu badanych szlamów w cynę i ołów poprzez wyługowanie z nich miedzi i cynku przy użyciu roztworu kwasu fluorokrzemowego jako czynnika ługującego. Podstawowe parametry ługowania:  $m_1/m_s$  1:10;  $T$  293 - 343 K,  $\eta = 3,6 \cdot 10^{-3} - 28,8 \cdot 10^3$  s. Pozostałość po ługowaniu o podwyższonej zawartości cyny i ołowiu przetwarzano w warunkach redukcyjnych, a następnie poddawano rafinacji elektrolitycznej uzyskując stop w gatunku LC 30. Podstawowe parametry rafinacji elektrolitycznej: temp. 313 K, gęstość prądu 600 A/m<sup>2</sup>, cykl anodowy 259 200s.

#### 1. Wprowadzenie do zagadnienia

W Zakładach Hutniczo-Przetwórczych Metali Nieżelaznych "Hutmen" we Wrocławiu złomy i stopy miedzi przetwarzają się w piecu szybowym. W procesie tym otrzymuje się, obok miedzi szybowej, żużel i pyły filtrowe. Skład chemiczny pyłów filtrowych jest następujący: 57-65% Zn, 2-5% Cu, 2-6% Sn, 4-10% Pb. W skład szlamów wchodzi także składniki żużlotwórcze. Wysoka zawartość cynku w tym odpadzie spowodowała, że w ZHPMN "Hutmen" we Wrocławiu opracowano i wdrożono technologię przerobu pyłów filtrowych na siarczan cynku. W wyniku ługowania tych pyłów kwasem siarkowym otrzymuje się roztwór siarczanu cynku oraz szlam cynowo-ołowiowy. W skali roku powstaje 400-500 ton szlamów zawierających około 50 ton cyny.

Analiza statystyczna analiz chemicznych wykazała, że średni skład chemiczny szlamów przedstawia się następująco:  
8-15% Sn, 10-30% Pb, 8-15% Cu, 5-14% Zn, 0-1,5% Fe, 0,1-0,3% Sb,  
ok. 0,03% As, ok. 0,04% Bi, 0,5-7% Cl i 35-40% H<sub>2</sub>O.  
W celu określenia składu fazowego tych szlamów przeprowadzono analizę rentgenowską na dyfraktometrze firmy "JEOL". Stwierdzono, że ołów, cynk, cyna i miedź występują w nich w postaci następujących połączeń:

Pb -  $\text{PbSO}_4$ ,  $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$

Zn -  $\text{ZnSO}_4$ , ZnO

Sn -  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{SnO}_2$

Cu -  $\text{CuSO}_4$ , CuS

Pozostałe metale, takie jak arsen, antymon i żelazo, tworzą fazy nieidentyfikowalne rentgenograficznie ze względu na niską zawartość tych metali w szlamach.

## 2. Propozycje sposobu utylizacji szlamów cynowo-ołowiowych

Rozpatrując zagadnienie racjonalnego odzysku metali ze szlamów brano pod uwagę ich skład chemiczny fazowy.

Jak wynika z przedstawionych danych, ołów występuje w szlamie w postaci połączeń nie roztwarzających się w kwasach i nierozpuszczalnych, a cyna w związkach, z których tylko  $\text{SnO}$  reaguje z kwasami. Pozostałe dwa metale główne, tzn. cynk i miedź, tworzą związki reagujące z kwasami. Zaproponowano więc jako metodę utylizacji tych materiałów ich wstępne żugowanie celem rozdzielenia ołowiu i cyny od cynku i miedzi. Zwłaszcza ważny jest rozdział cyny i cynku. Jako czynnik żugujący zastosowano kwas fluorokrzemowy.

Szlam cynowo-ołowiowy zastosowany do badań miał następujący skład chemiczny: 11,10% Pb, 9,39% Sn, 9,55% Zn, 18,54% Cu, 1,25% Fe, 0,02% Al, 0,06% Cd, 6,13%  $\text{SiO}_2$ , 0,54% CaO, 0,008% Sb, 0,05% As, 35,50%  $\text{H}_2\text{O}$ , i 7,10% S.

## 3. Aparatura i metodyka badań

Żugowanie szlamów cynowo-ołowiowych prowadzono w żugownikach o pojemności  $1 \text{ dm}^3$  w warunkach dynamicznych. Całość ogrzewano na łaźni wodnej. Jako czynnik żugujący stosowano 1 m roztwór kwasu fluorokrzemowego. Po zakończeniu procesu żugowania roztwór sączono. Osad na sączku przemywano 0,5 m roztworem  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Roztwór i przesącz po przemyciu analizowano na zawartość Zn, Sn, Pb i Cu metodą absorpcji atomowej. Osad po wysuszeniu w suszarce w temperaturze 378 K kierowano do przetopu na stop Pb-Sn. Natomiast z roztworu przez cementację pyłem cynkowym wydzielano gąbkę miedziowo-cynową.

Badania nad roztwarzaniem szlamu Sn-Pb w kwasie fluorokrzemowym prowadzono wg schematu całkowitego eksperymentu czynnikowego  $2^3$  (8 doświadczeń) plus trzy równoległe doświadczenia w punkcie centralnym planu. Zmiennymi wejściowymi były:

[3] - czas żugowania szlamu Sn-Pb s ,

[T] - temperatura procesu żugowania K ,

$\frac{m_1}{m_s}$  - stosunek faz masy fazy ciekłej do fazy stałej (stosunek masy roztworu kwasu do masy szlamu).

W niniejszej pracy badano wpływ wymienionych czynników na stopień wyługowania cynku, cyny, miedzi i ołowiu. Stopień wyługowania poszczególnych metali określano ze wzoru:

$$U_{Me} = \frac{100 \cdot V_R \cdot C_{MeR} + V_P \cdot C_{MeP}}{m_S \cdot \% Me} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

$U_{Me}$	- stopień wyługowania poszczególnych metali	[%],
$V_R$	- objętość roztworu po ługowaniu	[dm <sup>3</sup> ],
$V_P$	- objętość roztworu płuczącego	[dm <sup>3</sup> ],
$C_{MeR}$	- stężenie metalu w roztworze po ługowaniu	[g/dm <sup>3</sup> ],
$C_{MeP}$	- stężenie metalu w roztworze płuczącym	[g/dm <sup>3</sup> ],
$m_S$	- masa szlamu	[g],
% Me	- zawartość danego metalu w szlamie	[%].

Dla zależności:

$$U_{Me} = F \left[ \mathcal{F}, T, \frac{m_1}{m_s} \right] \quad (2)$$

ustalono następujący obszar poszukiwań:

$$3,6 \cdot 10^3 \leq \mathcal{F} = x_1 \leq 28,8 \cdot 10^3$$

$$293 \leq T = x_2 \leq 343$$

$$1 \leq \frac{m_1}{m_s} = x_3 \leq 10$$

Punkt centralny wynosił:  $x_1^0 = 16,2 \cdot 10^3$ ;  $x_2^0 = 318$ ;  $x_3^0 = 5,5$

Kroki próbne wynosiły:  $\Delta x_1 = 12,6 \cdot 10^3$ ;  $\Delta x_2 = 25$ ;  $\Delta x_3 = 4,5$

#### 4. Wyniki badań i ich omówienie

##### 4.1. Stopień wyługowania cynku - $U_{Zn}$

Zgodnie z macierzą planowania przedetawioną w tablicy 1 wyznaczono współczynniki równania regresji metodą najmniejszych kwadratów. Istotność współczynników tego równania sprawdzono testem t-Studenta, nieistotne wykluczono i równanie regresji przyjęło postać:

$$U_{Zn} = 24,94 - 0,18 \cdot 10^{-3} \mathcal{J} + 0,08(T-273) + 7,94 \frac{m_1}{m_s} - 38,9 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{m_1}{m_s} (T-273) \quad (4.1)$$

gdzie:

$[\mathcal{J}]$  - czas s ,

$[T]$  - temperatura K ,

$\frac{m_1}{m_s}$  - stosunek mas fazy ciekłej do fazy stałej.

Tablica 1

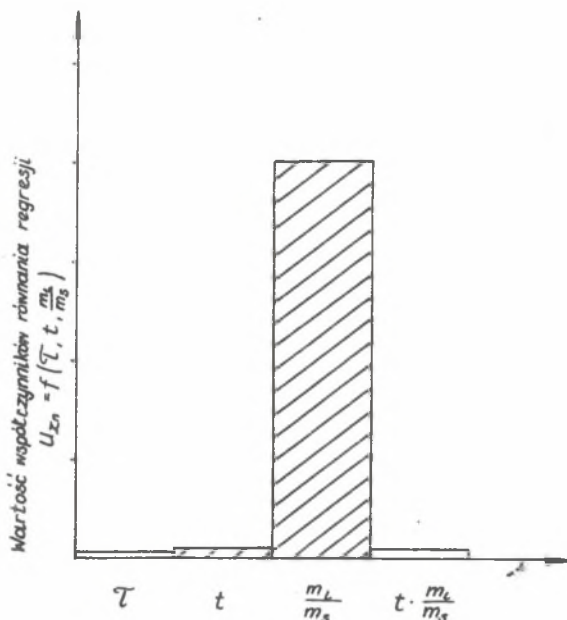
Plan pełnego doświadczenia czynnikowego dla trzech zmiennych niezależnych

Numer pomiaru	Parametry			Wartość odpowiedzi y
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	
1	-1	-1	-1	$y_1$
2	+1	-1	-1	$y_2$
3	-1	+1	-1	$y_3$
4	+1	+1	-1	$y_4$
5	-1	-1	+1	$y_5$
6	+1	-1	+1	$y_6$
7	-1	+1	+1	$y_7$
8	+1	+1	+1	$y_8$

Stopień dopasowania otrzymanego równania (adekwatność) do danych doświadczalnych sprawdzono stosując test Fishera. Przy poziomie istotności  $\alpha = 0,05$  i liczbie stopni swobody  $f_1 = 2$ ,  $f_2 = 3$ , wartość  $F_{\text{tabl.}} = 19,2$ , natomiast  $F_{\text{obl.}} = 8,71$ , a więc  $F_{\text{obl.}} < F_{\text{tabl.}}$ . Na tej podstawie uznano, że otrzymana równanie regresji opisuje doświadczenie w sposób adekwatny.

Z interpretacji równania regresji wynika, że wartość współczynników równania charakteryzuje udział poszczególnych czynników w wartości  $U_{Zn}$ . Na wykresie słupkowym (rys. 1) w sposób graficzny zobrazowano wpływ poszczególnych zmiennych wejściowych na stopień wylugowania cynku ze szlamów -  $U_{Zn}$ .

Aby otrzymać jak najwyższe wartości  $U_{Zn}$ , należy stosować duże wartości  $\frac{m_1}{m_s}$ . Przedłużanie czasu trwania lugowania wpływa ujemnie na stopień wylugowania cynku  $U_{Zn}$ .



Rys. 1. Wpływ poszczególnych parametrów na stopień wylugowania cynku ze szlamów

$T$  = czas [s],  $t = T-273$ , temperatura [K],  $m_l/m_s$  - stosunek masy fazy ciekłej do stałej.

Obszar zakreskowany - dodatni wpływ na wzrost stopnia wylugowania cynku

Fig. 1. Influence of the individual parameters on the leaching rate of zinc from slimes

$T$  = time [s],  $t = T-273$ , temperature [K],  $m_l/m_s$  = proportion of liquid phase to solid phase

Lining-area - positive influence on the increase leaching rate of zinc

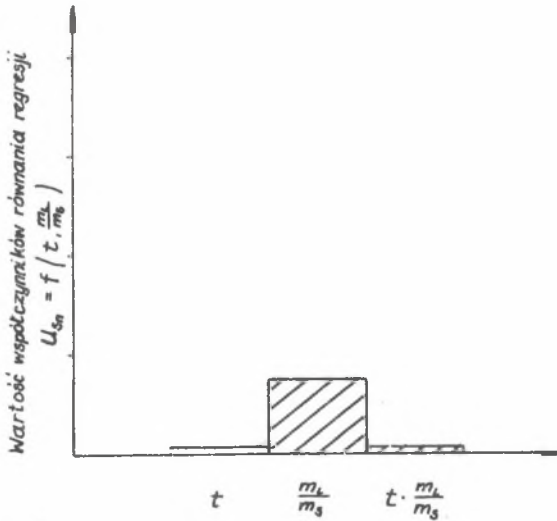
#### 4.2. Stopień wylugowania cyny - $U_{Sn}$

Opierając się na macierzy planowania (tabl. 1) wyznaczono współczynniki równania regresji metodą najmniejszych kwadratów. Sprawdzono istotność współczynników testem t-Studenta. Równanie regresji przyjęło postać:

$$U_{Sn} = -1,31 - 0,018 (T-273) + 1,44 \frac{m_l}{m_s} + 20,9 \cdot 10^{-3} \frac{m_l}{m_s} (T-273) \quad (4.2)$$

Adekwatność otrzymanego modelu sprawdzono testem Fishera. Dla poziomu istotności  $\alpha = 0,05$ , liczbie stopni swobody  $f_1 = 2$ ,  $f_2 = 4$ ,  $F_{tabl.} = 19,3$ , natomiast  $F_{obl.} = 4,69$ , a więc  $F_{obl.} < F_{tabl.}$ . Na tej podstawie stwierdzono, że otrzymane równanie regresji opisuje eksperyment w sposób adekwatny. Z interpretacji równania regresji wynika, że stopień wylugowania cyny nie zależy od czasu procesu ługowania, a jedynie od temperatury i stosunku mas fazy ciekłej do fazy stałej. Podwyższenie temperatury

wpływa nieznacznie w sposób ujemny na stopień wyługowania cyny. Dodatnio wpływa na stopień wyługowania cyny wzrost wartości  $\frac{m_1}{m_s}$ . Na wykresie słupkowym (rys. 2) przedstawiono w sposób graficzny wpływ poszczególnych parametrów na stopień wyługowania cyny  $U_{Sn}$ .



Rys. 2. Wpływ poszczególnych parametrów na stopień wyługowania cyny ze szlamów

$\tau$  = czas [s],  $t = T-273$ , temperatura [K],  $m_1/m_s$  = stosunek masy fazy ciekłej do fazy stałej

Obszar zakreskowany - dodatni wpływ na wzrost stopnia wyługowania cyny ze szlamów

Fig. 2. Influence of the individual parameters on the leaching rate of tin from slimes

$\tau$  = time [s],  $t = T-273$ , temperature [K],  $m_1/m_s$  = proportion of liquid phase to solid phase

Lining-area - positive influence on the increase leaching rate of tin

#### 4.3. Stopień wyługowania miedzi - $U_{Cu}$

W wyniku analizy danych doświadczalnych uzyskano następujące równanie regresji:

$$U_{Cu} = 7,27 + 8,79 \frac{m_1}{m_s} \quad (4.3)$$

dla którego  $F_{obl.}(0,05; 2; 6) = 2,4 < F_{tabl.}(0,05; 2; 6) = 19,3$ .

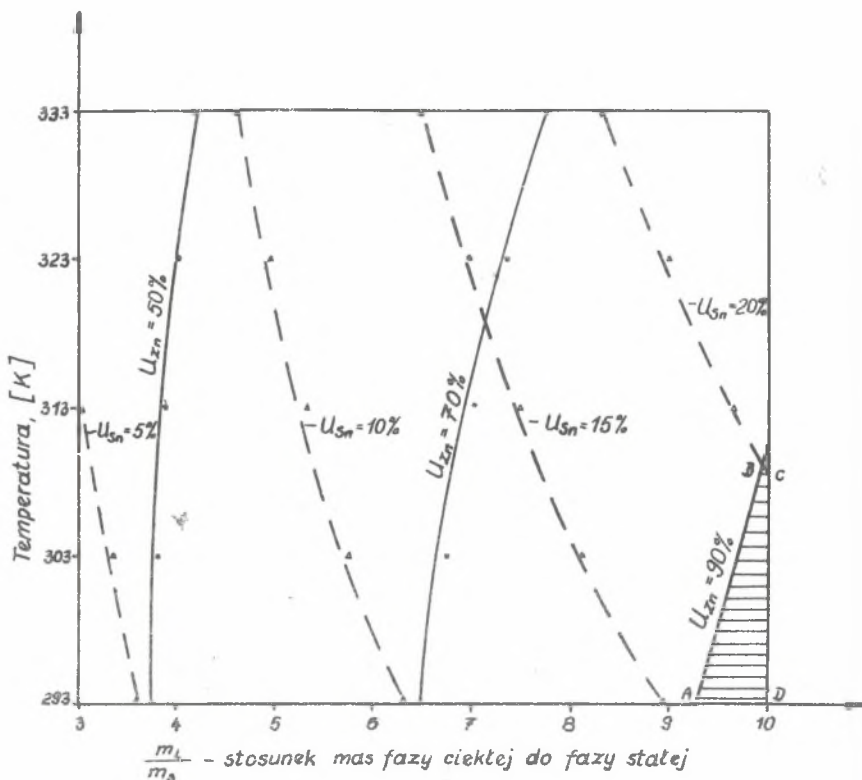
Z równania (4.3) wynika, że stopień wyługowania miedzi zależy od stosunku mas fazy ciekłej do fazy stałej  $\frac{m_1}{m_s}$ . Najwyższy stopień wyługowania miedzi osiąga się przy największej wartości stosunku mas fazy ciekłej do

fazy stałej  $\frac{m_1}{m_s} = 10$ . Wpływ tego parametru na stopień wyługowania miedzi  $U_{Cu}$  jest porównywalny z wpływem tego parametru na stopień wyługowania cynku  $U_{Zn}$ , o czym świadczy zbliżona wartość współczynników równania regresji związanych z  $\frac{m_1}{m_s}$  (dla miedzi  $8,79 \frac{m_1}{m_s}$ , dla cynku  $7,94 \frac{m_1}{m_s}$ ). Wynika z tego, że miedź zachowuje się w procesie ługowania podobnie jak cynk.

4.4. Stopień wyługowania ołowiu -  $U_{Pb}$

Z otrzymanych danych wynika, że ołów w minimalnym stopniu przechodzi do roztworu (najwyższe stężenie  $0,0105 \text{ g/dm}^3$ ) i prawie w całości pozostaje w niewyługowanym osadzie.

Na podstawie doświadczeń omówionych w niniejszej pracy przeprowadzono porównanie stopnie wyługowania cyny i cynku w zależności od parametrów prób. W podstawowych założeniach procesu głównym celem było oddzielenie cynku od cyny.



Rys. 3. Linie jednakowej wartości stopnia wyługowania cynku i cyny ze szlamów w zależności od temperatury i stosunku mas fazy ciekłej do fazy stałej. Czas procesu ługowania  $\tau = 16,2 \cdot 10^3 \text{ s}$

Fig. 3. Isolines of leaching rate zinc and tin v.s. temperature and proportion phases (time of leaching  $16,2 \cdot 10^3 \text{ s}$ )

Opierając się na danych doświadczalnych stwierdzono, że najniższy stopień wyługowania cynku ze szlamów powinien wynosić  $U_{Zn} \geq 90\%$ , natomiast równocześnie stopień wyługowania cyny ze szlamów nie powinien przekroczyć wartości  $U_{Sn} \leq 20\%$ .

Na rys. 3 przedstawiono obliczone na podstawie równań regresji izolinie stopnia wyługowania cyny  $U_{Sn}$  i cynku  $U_{Zn}$  w zależności od temperatury i wartości stosunku masy fazy ciekłej do fazy stałej. Obszar zakresowany jest optymalnym obszarem parametrów: temperatury i stosunku masowego fazy ciekłej do stałej, niezbędnych dla uzyskania maksymalnego stopnia oddzielenia cynku od cyny. Te optymalne parametry procesu ługowania szlamów są ograniczone na wykresie przez punkty A, B, C, D o współrzędnych: A (293 K;  $\frac{m_1}{m_s} = 9,3$ ), B (309 K;  $\frac{m_1}{m_s} = 9,9$ ), C (308 K;  $\frac{m_1}{m_s} = 10$ ), D (293 K;  $\frac{m_1}{m_s} = 10$ ).

### 5. Otrzymywanie stopu cynowo-ołowiowego

W wyniku ługowania szlamów Sn-Pb w kwasie fluorokrzemowym otrzymywano osady zawierające: 20-30% Pb, 15-25% Sn, 1,5% Cu i do 0,5% Zn. Po wysuszeniu przetapiano je z dodatkiem 30% węgla, 6% żelaza i 6% węgla sodu. Wymieszane i sprasowane składniki surowcowe umieszczano w tyglu karborundowym i nagrzewano do temperatury 1473 K. Czas przetopu wynosił 7200 s. Z próbek metalu odlewano anody do rafinacji elektrolitycznej w elektrolicie fluorokrzemowym. Skład chemiczny anod był następujący: 50,29% Pb, 48,50% Sn, 1,15% Cu, 0,01% Zn, 0,03% Sb.

Próby elektrorafinacji stopu Sn-Pb prowadzono w wannach wykonanych z plexiglasu, umieszczonych w łaźni wodnej.

Podstawowe parametry prób:

- anodowa gęstość prądu	600 A/m <sup>2</sup> ,
- ilość anod	1
- ilość katod	2
- cykl anodowy	259 200 s
- temperatura	313 K

Skład chemiczny elektrolitu:	60 g/dm <sup>3</sup> Pb <sup>2+</sup>
	20 g/dm <sup>3</sup> Sn <sup>2+</sup>
	100 g/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>

Katody po przetopieniu w temperaturze 773 K analizowano na zawartość Pb, Sn, Zn, Cu i Sb.

Uzyskano stop o składzie:	Sn - 31%
	Zn - 0,001%
	Cu - 0,001%
	Sb - 0,001%
	Pb - reszta



Według Polskiej Normy PN-6H/M-69410 stop o takim składzie chemicznym odpowiada stopowi lutowiczymu w gatunku LC 30.

## 6. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

1. Przerób szlamów metodą żugowania w kwasie fluorokrzemowym pozwolił przeprowadzić cynk i miedź do roztworu. Stopień wyżugowania miedzi i cynku ( $U_{Cu}$ ,  $U_{Zn}$ ) wynosi powyżej 90%.
2. Cyna w tych warunkach częściowo przechodzi do roztworu (średnio 16,9%).
3. Ołów zawarty w szlamie cynowo-ołowiowym w całości pozostaje w osadzie.
4. W badaniach ustalono optymalny obszar parametrów: temperatury i stosunku masowego fazy ciekłej do stałej, niezbędnych do uzyskania założonego, maksymalnego oddzielenia cynku od cyny.
5. W procesie redukcji wysokotemperaturowej z jednoczesnym wiązaniem siarki za pomocą metalicznego żelaza uzyskano stop cynowo-ołowiowy zawierający 0,01% Zn.
6. W wyniku zastosowania rafinacji elektrolitycznej w elektrolicie fluorokrzemkowym uzyskano stop cynowo-ołowiowy w gatunku LC 30.

Recenzent: Doc. dr hab. inż. Władysław Walkowiak

Wpłynęło do Redakcji 28.03.1988 r.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОЛОВО-СВИНЦОВЫХ ШЛАМОВ

### Р е з ю м е

Предложенный метод заключается в обогащении шламов оловом и свинцом путём выщелачивания из них меди и цинка при помощи раствора кремнефтористой кислоты в качестве агента. Основные параметры выщелачивания:  $n_1/m_2 = 1 + 10$ ,  $T = 293 \div 343$  K,  $J = 3,6 \cdot 10^3 \div 28,8 \cdot 10^3$  с. Остаток после выщелачивания с повышенным содержанием олова и свинца переплавлялся в восстановительной атмосфере, а далее подвергался электролизному рафинированию, получая сплав сорта LC 30. Основные параметры электролизного рафинирования: температура 313 K, плотность тока  $D = 600$  A/m<sup>2</sup>, анодный цикл 259 200 с.

RECOVERY OF USEFUL METALS  
FROM TIN - LEAD SLIMES

S u m m a r y

The in - lead slimes enriched in tin and lead by preliminary leaching copper and zinc from them using hexafluorosilicic acid solution ( $H_2SiF_6$ ). The fundamental parameters of the leaching are:  $m_1/m_2$  1:10, T 293-343 K,  $\tau = 3,6 \cdot 10^3 - 28,8 \cdot 10^3$  s. The residue after leaching with increase content of tin and lead has been retested with carbon and subjected to electrolytic refining; the alloy sort L.C. 30 was obtained. The fundamental parameters of electrolytic refining are: temp. 313 K, current density  $600A/m^2$ , anode cycle 259 200 s.