

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246266 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443802**

(22) Data zgłoszenia: **2023.02.16**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.08.19 BUP 34/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.12.23 WUP 52/2024**

(51) MKP:

C22B 13/06 (2006.01)

C22B 9/10 (2006.01)

C22C 11/06 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

BATERPOL SPÓŁKA AKCYJNA, Katowice, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

TOMASZ SZYNDLER, Jaworzno, PL

ROBERT GNIDA, Katowice, PL

DANIEL MALECHA, Katowice, PL

STANISŁAW MAŁECKI, Zabierzów, PL

PIOTR JAROSZ, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jerzy Lampart, Tąpkowice, PL

(54) Tytuł:

Sposób rafinacji stopu ołowiu z cyną

PL 246266 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest metoda rafinacji stopu ołowiu z cyną stosowana w przemyśle recyklingowym metali nieżelaznych, dzięki której uzyskuje się stop ołowiu z cyną o dużej czystości.

W rafinacji ołowiu stosowane są przeważnie procesy ogniowe. Pierwszym etapem jest tzw. szlikowanie, które przeprowadza się w tych samych piecach (kotłach), w których ołów został roztopiony. Proces ten polega na mieszaniu płynnego ołowiu w temperaturze około 450°C w rezultacie czego na powierzchni powstają tzw. szlikry zawierające wtrącenia żużlowe, siarczki miedzi i ołowiu oraz związki międzymetaliczne głównie miedzi. Po schłodzeniu ołowiu do około 350°C powstałe zgary są zbierane z jego powierzchni. Kolejnym etapem jest odmiedziowanie końcowe przy pomocy siarki, gdzie siarkę elementarną granulowaną lub galenę dodaje się do ołowiu w stosunku 1 kg siarki na 1 kg miedzi w temperaturze 330–340°C. Kolejnym etapem jest rafinacja metodą ługową Harrisa, która polega na dodaniu do ołowiu wodorotlenku sodu NaOH i azotanu sodu NaNO₃. Efektem działania tych alkaliów jest utlenienie arsenu, cyny i antymonu oraz części ołowiu. Powstałe w reakcjach tlenki nie rozpuszczają się w ołowiu, co umożliwia łatwe ich usunięcie w postaci zgarów z powierzchni kąpeli ołowiu. Zatem efektem stosowania metod rafinacji poprzez utlenianie jest usunięcie cyny jako jednego z pierwszych pierwiastków z kąpeli ołowiu, a to z kolei utrudnia jej racjonalny odzysk z powodu dużych strat do odpadów.

Z chińskiego opisu patentowego CN 108728648 znany jest sposób wytwarzania stopu o wysokiej zawartości ołowiu, cyny i wapnia w procesie utylizacji ołowianych kratek akumulatorowych. Główną wadą podejścia do procesu opisanego w tym patencie jest to, iż w efekcie końcowym uzyskujemy stop ołowiu z cyną zanieczyszczony dużą ilością wapnia oraz aluminium, co bardzo ogranicza jego dalsze zastosowanie.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu do ogniowej rafinacji stopu ołowiu z cyną dodatku aluminium. Jest to proces podobny do rafinacji cyny. Zamiast poddawać ołów rafinacji polegającej w głównej mierze na utlenianiu zanieczyszczeń np. metodą ługową Harrisa (co powoduje usunięcie cyny), dodaje się metaliczne aluminium, w efekcie czego powstają międzymetaliczne związki aluminium z antymonem i arsenem, które nie rozpuszczają się w ołowiu oraz w cynie w temperaturze w jakiej prowadzony jest proces. Prowadząc proces zgodnie z wytycznymi można w stopie ołowiu z cyną uzyskać zawartość sumy zanieczyszczeń antymonu, arsenu, miedzi, niklu poniżej 0,001% udziału wagowego, nie tracąc zawartej w ołowiu cyny.

Sposób rafinacji stopu ołowiu z cyną polega na znanym procesie szlikowania ołowiu, następnie prowadzi się znany proces odmiedziowania ołowiu za pomocą siarki. Po czym usuwa się siarkę do poziomu poniżej 0,001% za pomocą wodorotlenku sodu NaOH dodanego w temperaturze od 390°C do 410°C w ilości od 2 do 3 ilości wagowych siarki znajdującej się jeszcze w kąpeli, w efekcie uzyskując zawartość siarki na poziomie od 0,001 do 0,0001% wagowego. Następnie nagrzewa się metal do temperatury od 610°C do 700°C i dodaje do niego metaliczne aluminium w ilości od 0,2 do 0,5 sumy ilości wagowych zanieczyszczeń antymonu i arsenu, przy czym ołów miesza się aż do czasu rozpuszczenia metalicznego aluminium, następnie ołów schładza się do temperatury od 370°C do 500°C i dodaje koksik w ilości: od 0,001 do 0,003 wagi całości rafinowanego stopu ołowiuowo cynowego w celu wysuszenia powstałych zgarów na powierzchni kąpeli. Zbiera się powstałe na powierzchni zgary zawierające ołów oraz związki aluminium z antymonem, arsenem, siarką, miedzią i niklem. Ostatnim etapem jest usunięcie pozostałości aluminium przy pomocy sody kaustycznej NaOH dodawanej w temperaturze od 400°C do 480°C wagowo w ilości dwukrotnej zawartości aluminium w kąpeli metalicznej. Efektem przeprowadzonego procesu jest stop ołowiu z cyną z zawartością sumy zanieczyszczeń takimi pierwiastkami jak antymon, arsen, siarka, nikiel, miedź i aluminium poniżej 0,001% udziału wagowego.

Innymi słowy, sposób rafinacji stopu ołowiu z cyną polega na zastosowaniu znanego dla ołowiu procesu szlikowania. Zbiera się powstałe zgary bogate w związki międzymetaliczne siarki z miedzią oraz arsenem. Kolejnym etapem jest również znany z literatury dla rafinacji ołowiu oraz rafinacji cyny proces odmiedziowania za pomocą siarki, w którym do kąpeli metalicznej jest dodawana siarka granulowana w temperaturze około 335°C. Powstałe zgary są ściągane z powierzchni perforowanymi łopatkami. Kolejnym etapem jest usunięcie siarki do poziomu około 0,0001% udziału wagowego.

Kulminacyjnym etapem nowego procesu rafinacji stopu ołowiu z cyną jest nagrzanie metalu do temperatury od 610°C do 700°C i dodanie do niego metalicznego aluminium w ilości od 0,2 do 0,5 sumy ilości wagowych zanieczyszczeń antymonu i arsenu, przy czym ołów miesza się aż do całkowitego rozpuszczenia metalicznego aluminium. Powstają wówczas nierozpuszczalne w stopie ołowiu z cyną

związki AlAs i AlSb, co zostało potwierdzone przez badania próbek zgarów powstałych w efekcie procesu rafinacji. W etapie tym następuje również obniżenie poziomu niklu i miedzi. Następnie stop ołowiu z cyną schładza się do temperatury od 370°C do 400°C i zbiera powstałe na powierzchni zgary zawierające ołów oraz związki aluminium z antymonem, arsenem, siarką, miedzią i niklem.

Dodawane do surowego ołowiu aluminium ma postać czystego aluminium lub złomu aluminowego, przy czym należy uważać na zanieczyszczenia zwarte w złomie aluminium, ponieważ mogą one przechodzić do ołowiu. Przykładowo, aluminium nie może być zanieczyszczone cynkiem lub magnezem, które po roztopieniu przejdą do ołowiu. Aluminium dodaje się porcjami z minimalizowaniem możliwości jego utleniania. Zabiegi zmniejszenia utleniania aluminium polegają m.in. na bezpośrednim wrzucaniu aluminium do leja wytworzonego podczas mieszania ołowiu lub poprzez zanurzenie go w stalowym koszu do ołowiu. Przy dodawaniu aluminium temperaturę ołowiu utrzymuje się w zakresie od 610°C do 700°C. Dodatek większej ilości aluminium niż podana nie stanowi problemu procesowego natomiast wpływa na koszt rafinacji. Po dodaniu aluminium i ochłodzeniu kąpeli ołowiu dodaje się koksyk w celu wysuszenia powstałych na powierzchni kąpeli ołowiu zgarów, które następnie zbiera się różnymi znanymi metodami, np. przy pomocy perforowanej łopaty. Zgary pozostają na łopacie, natomiast ciekły ołów przepływa przez otwory. Po ostatecznym zebraniu zgarów należy sprawdzić czy uzyskano oczekiwaną czystość ołowiu. Jeżeli tak się nie stało, należy ponownie nagrzać ołów do temperatury od 610°C do 700°C i ponownie dodać do niego metalicznego aluminium w ilości od 0,2 do 0,5 sumy ilości wagowych zanieczyszczeń antymonu i arsenu, ołów należy mieszać aż do całkowitego rozpuszczenia metalicznego aluminium. Następnie ołów schładza się do temperatury od 370°C do 500°C i stosuje się dodatek suszący w celu wysuszenia powstałych zgarów, co z kolei ułatwia ich zbieranie z powierzchni metalu przy pomocy np. perforowanej łopaty.

Ostatnim etapem nowego procesu rafinacji stopu ołowiu z cyną jest usunięcie ewentualnej pozostałości aluminium przy pomocy sody kaustycznej NaOH wagowo w ilości odpowiadającej dwukrotności masy aluminium w kąpeli metalicznej. Dodanie większej ilości sody kaustycznej NaOH spowoduje straty w cynie, a mniejszej nie usunie całości aluminium. Proces ten najlepiej prowadzić w temperaturach w zakresie od 400°C do 480°C.

Efektem przeprowadzonego wyżej opisanego procesu jest stop ołowiu z cyną z zawartością sumy zanieczyszczeń takimi pierwiastkami jak antymon, arsen, siarka, nikiel, miedź, aluminium poniżej 0,001%. Jeżeli istnieje potrzeba przeprowadzenia dodatkowych operacji rafinacji stopu ołowiu z cyną z takich pierwiastków jak: Ag, Bi, Zn, Tl, Te to wykonuje się je znanymi metodami dla rafinacji ogniowej ołowiu.

Zaletami sposobu rafinacji ołowiu według wynalazku jest przede wszystkim pozostawienie praktycznie całości cyny w ołowiu. Kolejną zaletą jest krótki czasu całego procesu rafinacji stopu ołowiu z cyną oraz obniżenie emisji pyłów zawierających metale ciężkie względem klasycznych procesów rafinacji ołowiu.

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania:

Przykład I. W piecu topielnym (kotle rafinacyjnym) roztopiono 95 ton metalu o składzie: Sb = 6,120%, As = 0,177%, Sn = 1,395%, Ni = 0,0011% oraz S = 0,003%. Rafinację stopu ołowiu z cyną przeprowadzono zgodnie z opracowanym schematem technologicznym. Rozpoczęto od procesu „szlikowania ołowiu”, później odmiedziowania za pomocą siarki a następnie bardzo dokładnego usunięcia siarki z kąpeli ołowiu przy pomocy sody kaustycznej. Następnie podgrzano stop ołowiu z cyną do temperatury 640°C i dodano porcjami aluminium metaliczne o łącznej ilości 2700 kg. Po ochłodzeniu stopu ołowiu z cyną do temperatury około 420°C, wysuszono zgary dodając 250 kg koksiku, a następnie zebrano je przy pomocy perforowanej łopaty. W efekcie procesu uzyskano następujący skład ołowiu: Sb = 0,001%, As < 0,0001%, Sn = 1,499%, Ni < 0,0001% oraz S = 0,0001%.

Rysunek obrazuje schemat technologiczny nowego sposobu prowadzenia rafinacji stopu ołowiu z cyną.

Przykład II. W piecu topielnym (kotle rafinacyjnym) roztopiono 80 ton metalu o składzie: Sb = 5,158%, As = 0,001%, Sn = 6,730%, Ni = 0,0001% oraz S = 0,002%. Rafinację stopu ołowiu z cyną przeprowadzono zgodnie z opracowanym schematem technologicznym. Rozpoczęto od procesu „szlikowania ołowiu”, później odmiedziowania za pomocą siarki a następnie bardzo dokładnego usunięcia siarki z kąpeli ołowiu przy pomocy sody kaustycznej. Następnie podgrzano stop ołowiu z cyną do temperatury 680 °C i dodano porcjami aluminium metaliczne o łącznej ilości 1800 kg. Po ochłodzeniu stopu

ołowiu z cyną do temperatury około 450°C, wysuszono zgary dodając 200 kg koksiku, a następnie zebrano je przy pomocy perforowanej łopaty. W efekcie procesu uzyskano następujący skład ołowiu: Sb = 0,005 %, As < 0,0001%, Sn = 6,98%, Ni < 0,0001% oraz S = 0,0001%.

Przykład III. W piecu topielnym (kotle rafinacyjnym) roztopiono 80 ton metalu o składzie: Sb = 7,740%, As = 0,156%, Sn = 6,020%, Ni = 0,0082% oraz S = 0,058%. Rafinację stopu ołowiu z cyną przeprowadzono zgodnie z opracowanym schematem technologicznym. Rozpoczęto od procesu „szlikowania ołowiu”, później odmiedziowania za pomocą siarki a następnie bardzo dokładnego usunięcia siarki z kąpeli ołowiu przy pomocy sody kaustycznej. Następnie podgrzano stop ołowiu z cyną do temperatury 680°C i dodano porcjami aluminium metaliczne o łącznej ilości 1300 kg. Po ochłodzeniu stopu ołowiu z cyną do temperatury około 450°C, wysuszono zgary dodając 240 kg koksiku, a następnie zebrano je przy pomocy perforowanej łopaty. W efekcie procesu uzyskano następujący skład ołowiu: Sb = 0,001%, As < 0,0001%, Sn = 6,04%, Ni < 0,0001% oraz S = 0,0001%.

Przykład IV. W piecu topielnym (kotle rafinacyjnym) roztopiono 100 ton metalu o składzie: Sb = 1,61%, As = 0,075%, Sn = 1,331%, Ni = 0,0011% oraz S = 0,012%. Rafinację stopu ołowiu z cyną przeprowadzono zgodnie z opracowanym schematem technologicznym. Rozpoczęto od procesu „szlikowania ołowiu”, później odmiedziowania za pomocą siarki a następnie bardzo dokładnego usunięcia siarki z kąpeli ołowiu przy pomocy sody kaustycznej. Następnie podgrzano stop ołowiu z cyną do temperatury 670°C i dodano porcjami aluminium metaliczne o łącznej ilości 500 kg. Po ochłodzeniu stopu ołowiu z cyną do temperatury około 420°C, wysuszono zgary dodając 250 kg koksiku, a następnie zebrano je przy pomocy perforowanej łopaty. W efekcie procesu uzyskano następujący skład ołowiu: Sb = 0,001 %, As = 0,0004 %, Sn = 1,327%, Ni < 0,0001% oraz S = 0,0001%.

Przykład nieudanego przeprowadzenia procesu z powodu za dużej ilości siarki w stopie ołowiu z cyną:

Przykład V. W piecu topielnym (kotle rafinacyjnym) roztopiono 90 ton metalu o składzie: Sb = 3,8364%, As = 0,387%, Sn = 8,038%, Ni = 0,0486% oraz S = 0,0486%. Rafinację stopu ołowiu z cyną przeprowadzono zgodnie z opracowanym schematem technologicznym. Rozpoczęto od procesu „szlikowania ołowiu”, później odmiedziowania za pomocą siarki, ale **pominięto usunięcie siarki** przechodząc od razu do podgrzania stopu ołowiu z cyną do temperatury 680°C i dodano porcjami aluminium metaliczne o łącznej ilości 1000 kg. W efekcie procesu powstał pylisty szary zgar na powierzchni ołowiu, o intensywnym zapachu siarkowodoru oraz uzyskano następujący skład ołowiu: Sb = 3,8211%, As = 0,354%, Sn = 7,975%, Ni = 0,0456% oraz S = 0,0127%. Jak widać antymon, arsen czy nikiel zostały na tych samych poziomach, zmniejszyła się tylko zawartość siarki.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób rafinacji stopu ołowiu z cyną polega na znanym procesie szlikowania ołowiu następnie prowadzi się znany proces odmiedziowania ołowiu za pomocą siarki, w kolejnym etapie procesu **znamienny tym**, że usuwa się siarkę do poziomu poniżej 0,001% za pomocą wodorotlenku sodu NaOH dodanego w temperaturze od 390°C do 410°C w ilości od 2 do 3 ilości wagowych siarki znajdującej się jeszcze w kąpeli, w efekcie uzyskując zawartość siarki na poziomie od 0,001 do 0,0001% wagowego, następnie nagrzewa się metal do temperatury od 610°C do 700°C i dodaje do niego metaliczne aluminium w ilości od 0,2 do 0,5 sumy ilości wagowych zanieczyszczeń antymonu i arsenu, przy czym ołów miesza się aż do czasu rozpuszczenia metalicznego aluminium, następnie ołów schładza się do temperatury od 370°C do 500°C i dodaje koksik w ilości od 0,001 do 0,003 wagi całości rafinowanego stopu ołowiuowo cynowego w celu wysuszenia powstałych zgarów na powierzchni kąpeli, a następnie zbiera się powstałe na powierzchni zgary zawierające ołów oraz związki aluminium z antymonem, arsenem, siarką, miedzią i niklem, ostatnim etapem jest usunięcie pozostałości aluminium przy pomocy sody kaustycznej NaOH dodawanej w temperaturze od 400°C do 480°C wagowo w ilości dwukrotnej zawartości aluminium w kąpeli metalicznej, efektem przeprowadzonego procesu jest stop ołowiu z cyną z zawartością sumy zanieczyszczeń takimi pierwiastkami jak antymon, arsen, siarka, nikiel, miedź i aluminium poniżej 0,001% udziału wagowego.

Rysunek