



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
im. Stanisława Staszica
w Krakowie

**WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I
INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ**



Metalurgia Metali Nieżelaznych

Wykład 9

Autorzy:

prof. dr hab. inż. Jan Wypartowicz

prof. dr hab. inż. Andrzej Łędzki

dr inż. Paweł Drożdż

dr inż. Ryszard Stachura

Własności cyny

Srebrny metal, dość trudno się utlenia. Odporny na korozję.

Temperatura topnienia 231.93 °C.

Temperatura wrzenia 2602 °C.

Dwie odmiany alotropowe:

- Biała β – tetragonalna – gęstość 7.26 Mg/m³,

- Szara α – sześcienna – gęstość 5.77 Mg/m³.

Temperatura przemiany 13.2 °C.

Cyna szara nie ma własności metalicznych. Dodatek Sb lub Bi zapobiega tworzeniu cyny szarej.

Metalurgia cyny

Zawartość cyny w skorupie ziemskiej jest szacowana na 2-3 ppm. Jednakże jej złoża są skupione w stosunkowo niewielu miejscach.

O opłacalności wydobywania decydują warunki górnicze. Złoża w Boliwii o zawartości ok. 1% Sn nie są opłacalne ekonomicznie. Natomiast w płd. – wsch. Azji eksploatowane są złoża zawierające 0.02 % Sn.

Jedyny minerał cyny o praktycznym znaczeniu:

Kasyteryt SnO_2 – zawiera do 79 % Sn

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 9.

Najważniejsi światowi producenci cyny (2003 r.) w Mg

Chiny	99 000
Indonezja	64 030
Peru	40 202
Boliwia	16 386
Brazylia	12 200
Rosja	7 000
Vietnam	4 800
Australia	3 819
Malezja	3 358

Światowa produkcja wynosi 253 tys Mg, orientacyjna cena 16 000 USD/Mg.

Szyby kopalni cyny osiągają do 1000 m głębokości. Występują jednak także kopalnie niemal odkrywkowe – na wybrzeżach Indonezji, Tajlandii i Malezji występują podwodne pokłady w osadach na głębokości do 40 m. W takim przypadku wystarczy maszyna podobna do pogłębiarki.

W Chinach płytkie złoża wyplukuje się strumieniem wody pod ciśnieniem. Minerale cyny są cięższe – rozdział od piasku grawitacyjny.

Wzbogacanie rud:

Kasyteryt stwarza poważne trudności przy wzbogacaniu, jest niemagnetyczny i trudno się flotuje. Poza tym wymagane jest duże rozdrobnienie ze względu na wielkość ziaren minerału.

Wzbogacanie jest kombinacją rozdrabniania, flotacji i magnetycznej separacji paramagnetycznych minerałów.

Redukcja tlenku cyny SnO_2

Należy uwzględnić obecność w koncentracie tlenków innych metali, przede wszystkim żelaza. Pierwiastki te można podzielić na 3 grupy:

- 1. Pierwiastki o mniejszym powinowactwie do tlenu niż cyna (Cu, Pb, Sb) – ich tlenki są redukowane w temperaturach niższych niż cyna,**
- 2. Pierwiastki o znacznie większym powinowactwie do tlenu – ich tlenki nie są redukowane, lecz tworzą żużel.**
- 3. Żelazo zachowuje się podobnie jak cyna. W procesie musi być ono związane w żużlu.**

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 9.

W warunkach procesu nie można uniknąć równoczesnej redukcji tlenków cyny i żelaza. Ciekła cyna rozpuszcza w sobie znaczne ilości żelaza. Podczas krzepnięcia powstają związki międzymetaliczne, które są trudne do rozdzielenia.

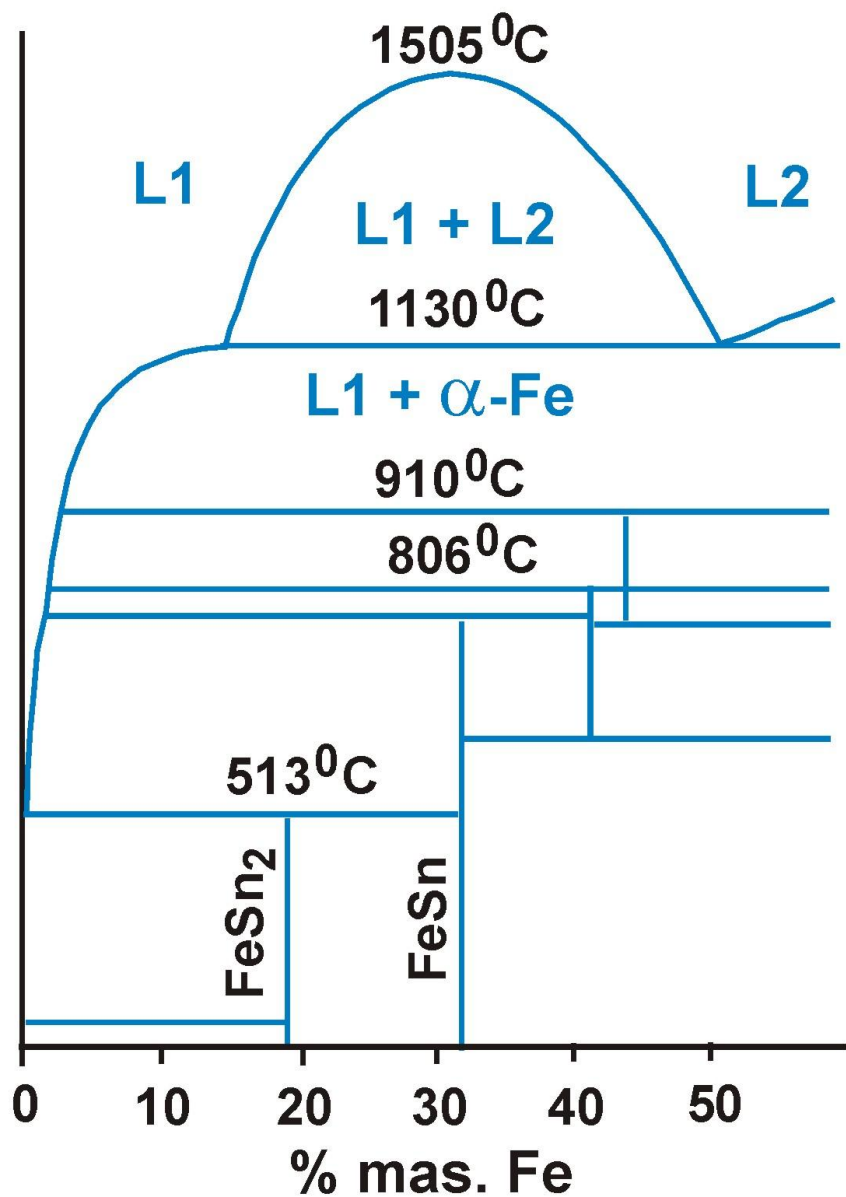
Pewnym rozwiązaniem jest redukcja dwuetapowa.

W pierwszym etapie, w warunkach słabo redukcyjnych powstaje cyna i żużel bogaty w cynę.

Ten żużel przerabiany jest w drugim etapie, w warunkach silnie redukcyjnych. Powstaje żużel pozbawiony cyny, który jest odpadem, oraz związki cyny z żelazem.

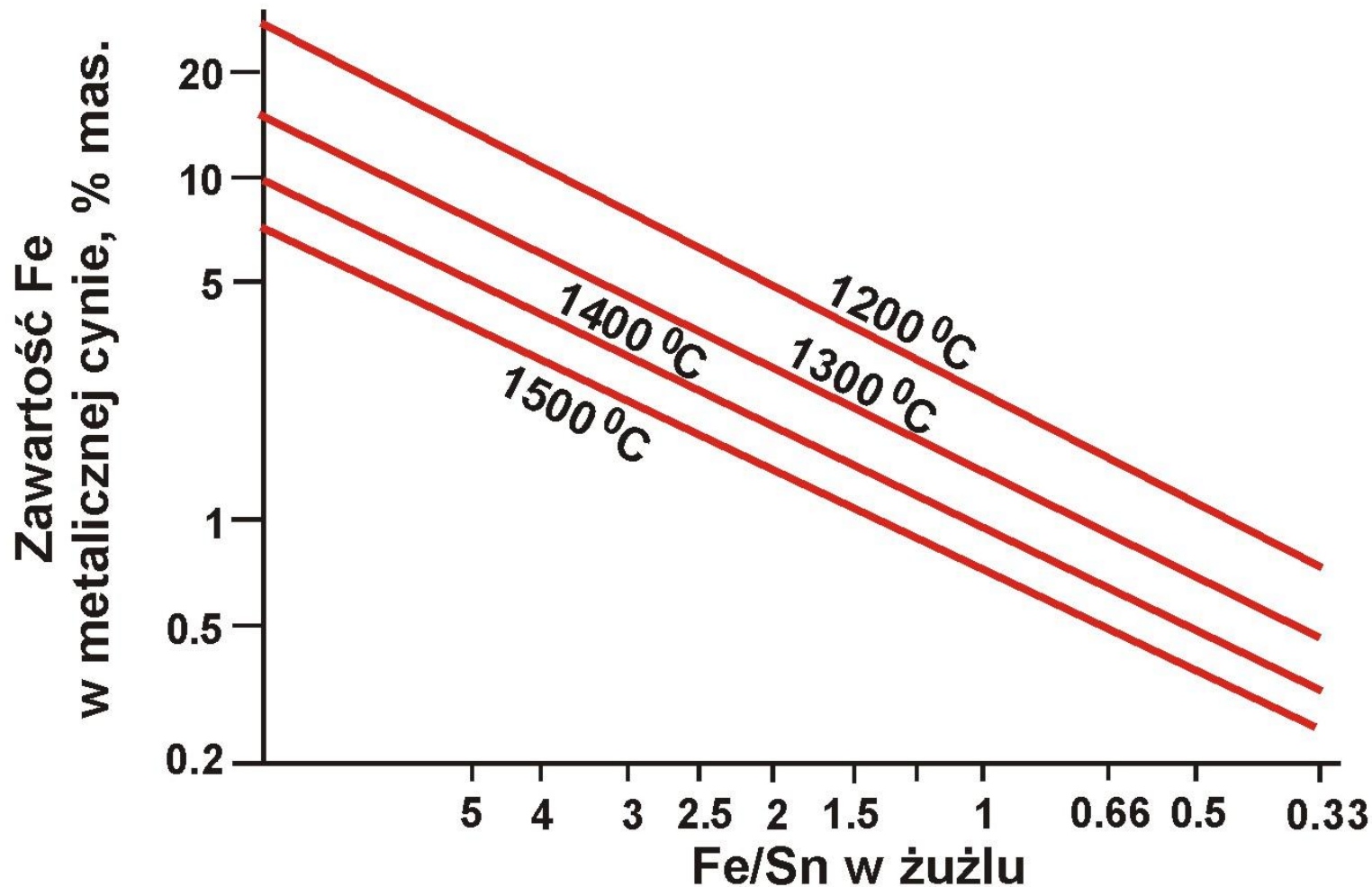
Są one zawracane do pierwszego etapu.

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 9.



**Fragment układu
równowagi Sn-Fe**

Rozdział żelaza i cyny między metal a żużel



Pirometalurgiczne wzbogacanie ubogich koncentratów cyny

Zawartość cyny w ubogich koncentratkach przekracza 8%.

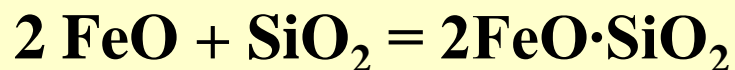
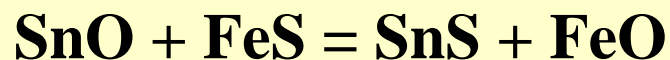
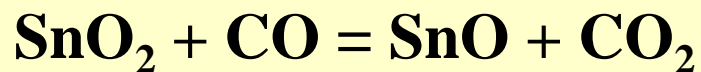
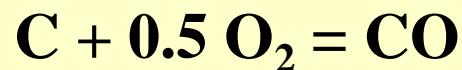
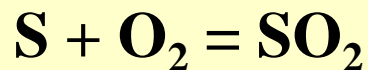
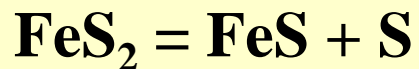
Cyna jest odparowana jako siarczek, a następnie utleniona w fazie gazowej powietrzem atmosferycznym do SnO_2 .

W ten sposób można odzyskać z koncentratu 90 – 95 % cyny i otrzymać produkt zawierający 40-60 % Sn.

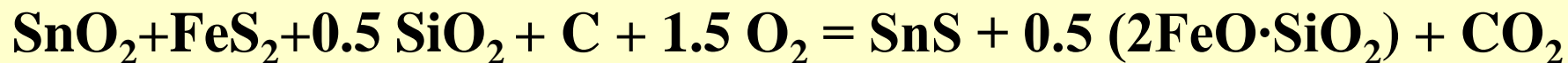
Do wytworzenia siarczku cyny używany jest piryt FeS . Można także użyć siarczanu wapnia, który co prawda wymaga znacznej energii na dysocjację, lecz dostarcza składnik tworzący żużel – CaO .

Konieczne jest utrzymanie warunków redukcyjnych w piecu.

Prawdopodobny mechanizm procesu:



Sumaryczny zapis reakcji:



Proces odparowania siarczku cyny prowadzi się przeważnie w piecach obrotowych lub trzonowych.

Ostatnio rozwija się proces fumingowania żużla do wzbogacania ubogich koncentratów. Ciekły żużel jest przedmuchiwany mieszaniną powietrza i materiału palnego.

W tym procesie najważniejsze jest:

- Równomierne rozprowadzenie powietrza i paliwa (na poszczególne strumienie). Z tego powodu olej lub gaz ziemny jest bardziej użyteczny niż pył węglowy.**
- Zachowanie odpowiedniej proporcji związku dostarczającego siarkę (piryt, siarczek wapnia) do cyny zawartej w koncentracie.**

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 9.

Możliwe jest osiągnięcie zawartości cyny w pyłach 65 – 70 %, a żużel odpadowy zawiera tylko 0.1 % Sn.

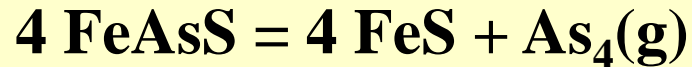
Uzyskany w pyłach tlenek cyny jest surowcem do redukcji.

Prażenie koncentratów

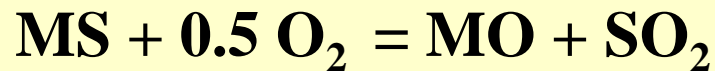
Prażenie nie tylko przeprowadza siarczki cyny w tlenek, lecz powoduje ulatnianie zanieczyszczeń, np. arsenu. Prażenie może być skojarzone z ługowaniem.

Główne typy reakcji podczas prażenia:

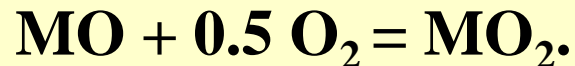
- Dysocjacja



- Utlenianie siarki



- Utlenianie metali do wyższego stopnia wartościowości



Chociaż reakcje podczas prażenia są w większości egzotermiczne, to konieczne jest stosowanie paliwa.

Optymalna temperatura prażenia wynika z dwóch warunków:

- 1. Na tyle wysoka, by tworzyły się tlenki, a nie siarczany,**
- 2. Na tyle niska, by nie tworzyła się faza ciekła.**

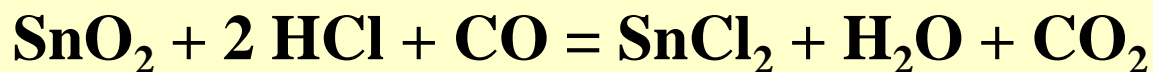
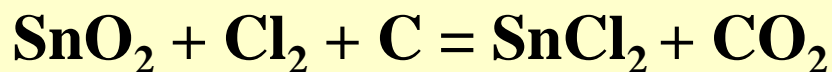
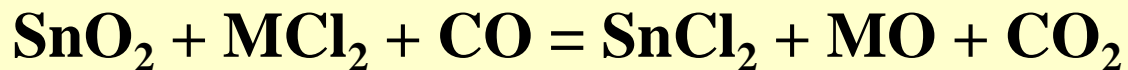
Atmosfera przy prażeniu powinna być słabo redukcyjna, aby zapobiec utlenieniu domieszek do wyższych tlenków (np. As_2O_5).

Oprócz prażenia utleniającego stosuje się także prażenie chlorujące (Tajlandia), ponieważ zanieczyszczenia mają duże powinowactwo do chloru. Pyły z tego prażenia zawierają 10% As, 3% Sn, 20% Pb i 4% Bi.

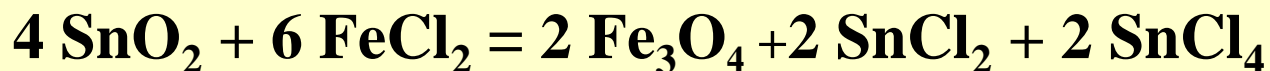
W przedziale temperatur 900 – 1000 °C możliwe jest selektywne chlorowanie i odparowanie chlorków bez chlorowania żelaza.

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 9.

Stąd zastosowanie prażenia chlorującego do oddzielania cyny w postaci chlorku:



Obecność chlorku żelaza w tym przypadku przyspiesza proces:



W atmosferze redukującej tworzy się tylko SnCl_2 .

Redukcja koncentratów

Nie jest możliwe równoczesne uzyskanie wysokiej wydajności i wysokiej czystości.

Pierwszy stopień redukcji daje dość czysty metal (do 97% Sn) i żużel bogaty w cynę (8 – 35 %). Ten żużel przerabia się w drugim, a czasem w trzecim etapie.

Ze względu na rozdrobniona rudę (po wzbogacaniu) stosuje się głównie piec płomienny.

Wymiary pieca: 3-4 m szerokości, 1 – 1.5 m wysokości i 10 – 13 m długości. W temperaturach procesu ok. 1400 °C cyna ma małe napięcie powierzchniowe i może penetrować trzon. Stosuje się chłodzenie trzonu podobnie jak w piecu zawieszinowym do produkcji miedzi.

Żużel z pieca (I etap) zawiera do 25% Sn, do 25% Fe, poza tym SiO₂, CaO, MgO.

Redukcja w piecu elektrycznym

W piecu elektrycznym (ogrzewanie oporowe przez warstwę ciekłego żużla) możliwa jest redukcja cyny w jednym etapie, a zawartość cyny w żużlu jest poniżej 0.7 %.

Stosuje się prąd 6 – 20 kA.

Zużycie energii 1300 – 1860 kWh/Mg Sn.

Problemem jest konieczność pracy w trybie porcjowym.

Przeróbka żużla

Żużel może zawierać nawet do 20 % Sn przy przerobieniu ubogich rud kompleksowych.

Przy topieniu redukcyjnym żużla żelazo i cyna tworzą stop, który jest zwracany do procesu redukcji.

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 9.

Przy przedmuchiwaniu żużla powietrzem cyna przechodzi w postać lotnego siarczku, który jest oddzielany w postaci pyłu.

Jak źródło siarki stosuje się gips lub piryt.

Żużel zawierający żelazo może już być odpadem.

Rafinacja cyny surowej

Usuwanie żelaza oparte jest na malejącej z temperaturą rozpuszczalności żelaza w cynie. Rozpuszczalność ta w temperaturze 250 °C wynosi 0.0058 %.

W warunkach przemysłowych osiąga się nawet niższe wartości, co wynika z oddziaływania innych składników roztworu (Cu, As, Sb).

Przy chłodzeniu cyny surowej od temperatury 1000 – 1300 °C kolejno wydzielają się: α -Fe, γ -Fe, FeSn i FeSn₂. Gęstość wydzielen jest zbliżona do gęstości cyny, dlatego stosuje się przedmuchiwanie cyny parą wodną lub powietrzem dla lepszej koagulacji wydzielen.

As, Ni, Co, As, Sb tworzą między sobą związki międzymetaliczne i są także usuwane przy chłodzeniu.

Zgary z tego etapu rafinacji poddawane są likwacji dla odzysku cyny. Stosuje się także wirówki dla wydzielenia ciekłej cyny.

Usuwanie miedzi: Po usunięciu żelaza zawartość miedzi wynosi do 0.01 %. Działanie siarką elementarną w temperaturze 250 – 300 °C obniża zawartość miedzi do 0.001 %.

Usuwanie arsenu: Po usunięciu żelaza stężenie arsenu jest rzędu 0.1 %. Wprowadzony glin (najczęściej w postaci zaprawy Sn-Al) tworzy związki międzymetaliczne z As, Cu, Ni i pozostałościami żelaza. Temperatura wprowadzania glinu nieco poniżej jego temperatury topnienia – cynę należy podgrzać.

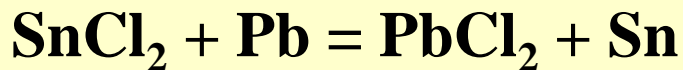
Związki międzymetaliczne wydzielają się w temperaturach 350 – 400 °C.

Pozostałości glinu usuwa się sodem, wodorotlenkiem sodu, chlorem lub parą wodną. Pozostałość sodu usuwa się siarką.

Związki glinu z arsenem przerabia się na As_2O_3 z zachowaniem środków ostrożności (AsH_3 jest bardzo toksyczny).

Po tym etapie rafinacji uzyskuje się zawartość As < 0.02%, Sb – 0.005 %, Cu – 0.02 %, Ni – 0.005 %.

Usuwanie ołowiu przez działanie chlorem, chlorkiem cyny lub dwuchlorkiem cyny.



Operację przeprowadza się tuż powyżej temperatury topnienia cyny (w wyższych równowaga przesunęta jest w lewo).

Zawartość ołowiu można obniżyć w ten sposób do 0.008 %.

Usuwanie bizmutu przeprowadza się przy użyciu wapnia lub magnezu.

**Najlepsze wyniki daje mieszanina w stosunku $\text{Ca/Mg} = 2:1$.
Tworzy się wtedy potrójny związek międzymetaliczny z bizmutem.**

Zazwyczaj stosowany jest magnez w postaci złomu.

Operacja pozwala na obniżenie poziomu bizmutu do 0.003 – 0.06 %. Wapń i magnez pozostałe w cynie należy przeprowadzić w chlorki działaniem chlorku amonowego.

Elektrorefinacja cyny

Teoretyczne przesłanki wskazują, że elektrorefinacja powinna być opłacalna z powodu:

- Położenia cyny w szeregu napięciowym (Au, Ag, Cu, Bi, As, Sb nie przejdą do roztworu podczas elektrorefinacji),

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 9.

- Dużej wartości równoważnika elektrochemicznego.

W praktyce poważne trudności:

- Cyna wydziela się w postaci gąbczastej lub iglastej,

- W elektrolitach kwaśnych anoda pokrywa się osadem z nierozpuszczalnych związków, np. ołowiu,

- W elektrolitach zasadowych można otrzymać gładki osad tylko przy bardzo niskich gęstościach prądu i w temp. pow. 90 °C.

Nie istnieje przemysłowa metoda elektrorafinacji cyny, także przy użyciu stopionych soli.