

WSTĘPNE BADANIA ŁUGOWANIA CYNY Z WYKORZYSTANYCH PUSZEK DO PRZECHOWYWANIA ŻYWNOSCI

W pracy omówiono wyniki wstępnych badań ługowania odpadowych blach pochodzących z wykorzystanych puszek żywnościowych, pokrytych warstwą cyny. Proces prowadzono w środowisku alkalicznym, a materiał wcześniej poddawany był operacji zgniatania w młynie młotkowym. Najlepsze efekty uzyskano w roztworze NaOH o stężeniu 1 mol/dm^3 przy stosunku masy fazy stałej do objętości roztworu równym 1:10.

Słowa kluczowe: cyna, blacha stalowa, recykling, ługowanie

LEACHING OF TIN FROM TINPLATE STEEL FROM USED FOOD CANS

The paper describes the results of leaching of tin from tinplated food cans. The process was conducted in alkaline solutions with the material earlier crushed in a hammer mill. The best results were obtained for 1 M NaOH solution at ratio of mass of solid phase to volume of solution equal to 1:10.

Keywords: tin, tinplated steel, recycling, leaching

1. WPROWADZENIE

Współczesna technika nierozzerwalnie związana jest z wykorzystywaniem metali. Utrzymujące się stale, a w przypadku niektórych metali zwiększające się zapotrzebowanie sprawia, że na wiele z nich musimy patrzeć w perspektywie zmniejszania się rozpoznanych zasobów w wymiernej perspektywie czasowej. Część z nich została nawet zaliczona do tzw. surowców krytycznych. Do takich metali należy m.in. cyna, której najważniejsze zastosowania to pokrycia blach, pojemników i puszek stalowych, w tym przeznaczonych do przechowywania żywności oraz przemysł konstrukcyjny i elektroniczny. Wg danych US Geological Survey światowe zasoby cyny szacowane są na ok. 4800000 ton, a wydobycie tego metalu w roku 2014 wyniosło ok. 296000 ton [1]. Z informacji tych wynika konieczność zwrócenia większej uwagi na ponowne wykorzystanie już wydobytego i wprowadzonego do użytku metalu. Ponadto należy zauważyć, że obecność cyny pokrywającej blachy stalowe i wprowadzanej wraz z nimi jako złom do ponownego przetworzenia, może stwarzać problemy technologiczne z uwagi na konieczność utrzymywania zawartości tego metalu we wsadzie na odpowiednio niskim poziomie. Ten fakt z kolei skłania do rozważania możliwości usuwania cyny z powierzchni złomu stalowego przed jego ponownym wykorzystaniem i poszukiwania efektywnych i ekonomicznie uzasadnionych metod prowadzenia takiej operacji [1–5].

Jedną z możliwości jest zastosowanie procesu hydrometalurgicznego, którego istotą jest ługowanie (roztwarzanie) metali i ich związków, a następnie wydzielanie odpowiedniego produktu z uzyskanego w ten sposób roztworu wodnego [4, 5]. W niniejszej pracy przedstawiono wstępne wyniki badań ługowania cyny i cynku ze złomu zawierającego cynowane puszki do przechowywania żywności.

2. METODYKA BADAWCZA

Badaniom poddano materiał otrzymany w postaci kawałków blachy stalowej o nieregularnych kształtach, pokrytej cyną. Materiał ten pochodził z jednego z usytuowanych w Częstochowie przedsiębiorstw, zajmujących się m.in. przetwórstwem odpadów opakowaniowych. Blacha poddana została wcześniejszemu procesowi młotkowania w instalacji zakładowej, co miało na celu jej częściowe zgniecenie oraz spowodowanie uszkodzeń powłoki lakierniczej, pokrywającej powierzchnię cynowaną, a przez to ułatwienie penetracji roztworu ługującego. Kawałki blachy były cięte na mniejsze fragmenty za pomocą gilotyny. Przed procesem ługowania nie stosowano innej obróbki.

Ługowanie prowadzono w roztworach wodorotlenku sodu o stężeniach zmienianych w zakresie od 0,5 do $2,0 \text{ mol/dm}^3$ (od ok. 2 do 8% mas.) w czasie 6 godzin. Odważoną próbkę blachy zalewano odpowiednią obję-

tością roztworu ługującego, zmieniając stosunek masy blachy do objętości roztworu w przedziale od 1:10 do 1:200 i prowadzono proces ługowania w ciągu 6 godzin, pobierając z roztworu próbki, w których oznaczano stężenie jonów cyny(II/IV). Analizy prowadzono metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej ASA (spektrometr Unicam SOLAAR 939) oraz emisyjnej spektroskopii atomowej (spektrometr Agilent MP-AES 4200). Badania prowadzono w zakresie temperatur od 20 do 70°C. Warunki prowadzenia eksperymentów dobrano na podstawie doświadczenia własnego autorów w zakresie roztwarzania metali amfoterycznych. Na podstawie składu roztworów po ługowaniu stwierdzono, że średnia zawartość cyny w badanej stali wynosiła $0,33 \pm 0,06\%$ mas.

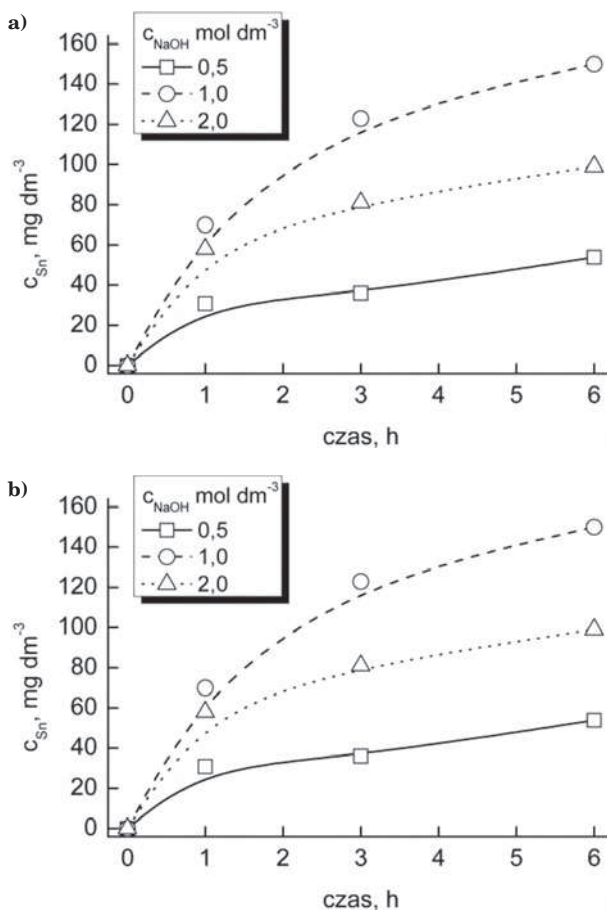
3. WYNIKI BADAŃ

Jedną z możliwości usuwania powłok metalicznych na wyrobach stalowych jest poddanie ich chemicznemu trawieniu (ługowaniu), przy czym zazwyczaj oczekuje się, że trawienie takie będzie selektywne, tzn. będzie prowadziło do usuwania powłoki metalicznej bez naruszania metalu podłoża. W przypadku metali amfoterycznych, takich jak cyna lub cynk, możliwe jest ługowanie zarówno za pomocą roztworów kwaśnych, jak i alkalicznych. Kwasy będą jednak powodowały roztrawianie również podłoża stalowego, dlatego też zdecydowano się na wybór roztworu wodorotlenku sodu jako czynnika ługującego. Można było oczekiwać, co potwierdziły przeprowadzone badania, że żelazo i inne pierwiastki stopowe nie będą przechodzić do roztworu, w przeciwieństwie do cyny. Rozważanie możliwości usunięcia tego pierwiastka z wyrobów stalowych jest warte zainteresowania z dwóch powodów. Po pierwsze nadmierna zawartość cyny w złomie kierowanym do przerobu jest niewskazana. Po drugie dostępne zasoby naturalne tego metalu mogą w krótkiej perspektywie czasu ulegać wyczerpaniu.

Wyniki ługowania badanego materiału za pomocą roztworów wodorotlenku sodu o różnym stężeniu zostały przedstawione na rys. 1. Analizując przebieg krzywych kinetycznych można stwierdzić, że stężenie jonów cyny wzrastało z upływem czasu trwania procesu, ale największy przyrost obserwowano w ciągu pierwszych 3 godzin, niezależnie od stosunku masy blachy do objętości roztworu. Stężenie jonów badanego metalu w roztworze wzrastało ze wzrostem stężenia NaOH w zakresie $0,5 \div 1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a przy dalszym wzroście tego stężenia ulegały obniżeniu. Prawidłowość ta również nie zależała od stosunku fazy stałej do ciekłej (Rys. 1a i 1b). Maksymalne stężenie jonów cyny stwierdzono w roztworze o stężeniu początkowym wodorotlenku sodu równym $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i przy stosunku masy blachy do objętości roztworu ługującego równym 1:10 i wynosiło ono ok. $150 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Na podstawie tych rezultatów do dalszych badań wybrano roztwór ługujący o stężeniu $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Wyniki procesu ługowania cyny z powierzchni blachy stalowej uzyskane za pomocą roztworu NaOH o takim właśnie stężeniu, ale przy różnym stosunku masy blachy do objętości roztworu przedstawione zostały na rys. 2. Analizując krzywe zmian stężenia w funkcji czasu procesu, przedstawione na rys. 2a, można zauważyć, że wraz ze zmniejszaniem się stosunku faz w szeregu

od 1:200 do 1:10, wzrasta stężenie jonów cyny w roztworze ługującym. Tendencja taka jest oczekiwana, jeśli weźmie się pod uwagę fakt, że w tym samym szeregu zmniejsza się udział objętości roztworu w mieszaninie reakcyjnej. Przy stosunku faz 1:200 obserwuje się niewielkie zmiany stężenia w czasie procesu, a utrzymuje się ono na poziomie poniżej $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, natomiast przy stosunku 1:10 stężenie cyny rośnie z upływem czasu i po 6 godzinach osiąga wartość ok. $150 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

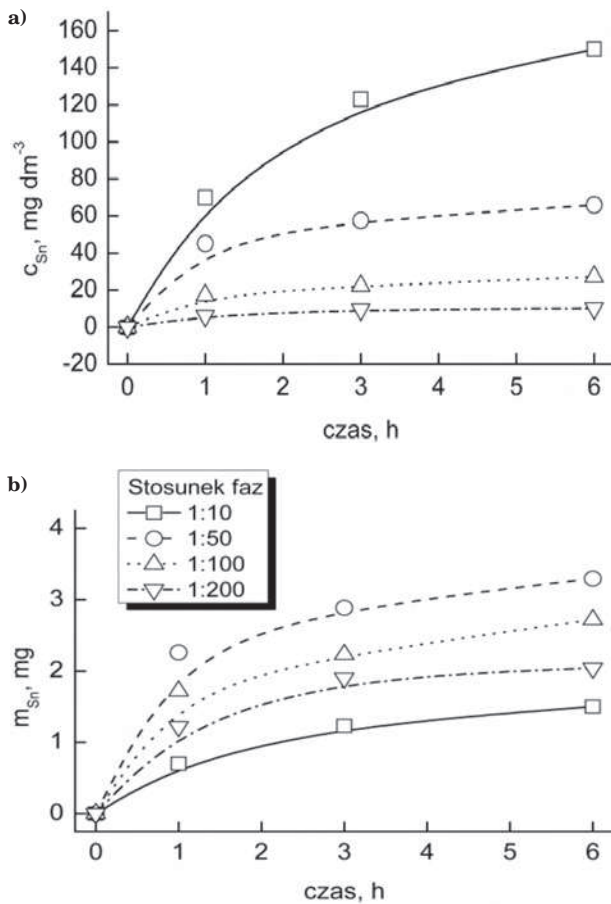


Rys. 1. Zmiana stężenia jonów cyny w roztworach ługujących o różnym stężeniu początkowym NaOH. Stosunek masy fazy stałej do objętości roztworu 1:10 (a) i 1:200 (b), temperatura procesu $20 \pm 2^\circ\text{C}$

Fig. 1. Tin ions concentration changes in leaching solutions at different initial concentration of NaOH. Solid mass to liquid volume ratio 1:10 (a) and 1:200 (b), process temperature $20 \pm 2^\circ\text{C}$

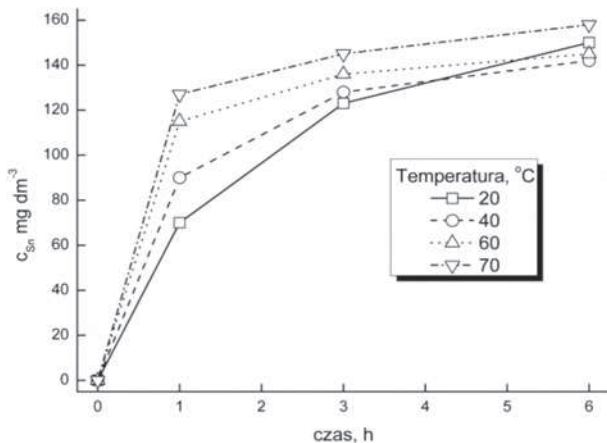
Sytuacja ulega jednak zmianie, jeśli weźmie się pod uwagę nie stężenie jonów cyny w roztworze ługującym, ale masę tego metalu, a więc zostanie również uwzględniona objętość roztworu. Jak można zaobserwować na rys. 2b, masa cyny w roztworze wzrasta ze zmianą stosunku faz od 1:10 do 1:50, po czym ulega obniżeniu przy stosunku faz 1:100 i 1:200. Najmniejszą masę cyny w roztworze stwierdzono, gdy ten stosunek równał się 1:10 i wynosiła ona ok. 1,4 mg, a największą masę tego metalu zaobserwowano przy stosunku faz 1:50 i w tych warunkach wynosiła ona nieco ponad 3 mg.

Analizując wpływ temperatury w badanym zakresie od $20 \div 70^\circ\text{C}$, przedstawiony na rys. 3, można zauważyć istotne zmiany w pierwszym okresie ługowania – wraz ze zwiększaniem temperatury wzrasta znacząco stęże-



Rys. 2. Zmiana stężenia (a) i masy (b) jonów cyny podczas lęgowania blachy za pomocą roztworu NaOH o stężeniu 1,0 mol·dm⁻³ przy różnym stosunku masy fazy stałej do objętości roztworu. Temperatura – jak na rys. 1

Fig. 2. Changes in concentration (a) and mass (b) of tin ions observed during leaching of steel with 1 M NaOH at a different solid:liquid ratio. Temperature – as in Fig. 1

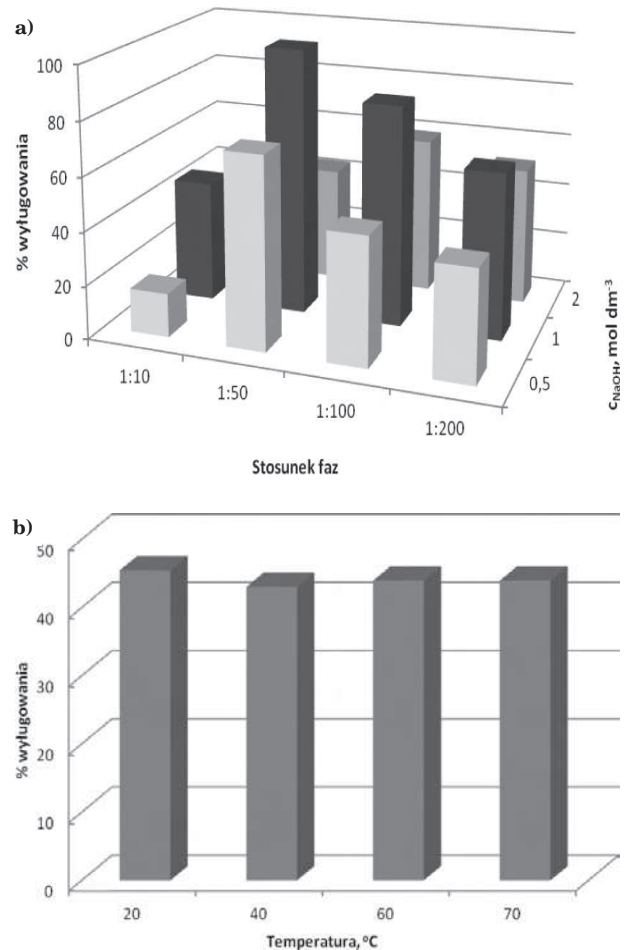


Rys. 3. Wpływ temperatury na przebieg lęgowania cyny z powierzchni blachy stalowej. Stężenie roztworu NaOH: 1 mol·dm⁻³, stosunek faz – jak na rys. 1a

Fig. 3. Influence of temperature on leaching of tin from surface of steel. Concentration of NaOH solution: 1 M, phase ratio – as in Fig. 1a

nie jonów cyny po pierwszej godzinie procesu od ok. 70 do blisko 130 mg·dm⁻³ dla temperatur odpowiednio 20 i 70°C. Nie stwierdzono natomiast znaczącego wpływu wzrostu temperatury na stężenie jonów Sn w roztworze

po zakończeniu procesu (tj. po 6 godzinach) – stężenia te wyniosły ok. 150 i ok. 160 mg·dm⁻³ w temperaturach odpowiednio 20 i 70°C. Potwierdzeniem tego są dane zamieszczone na Rys. 4b, przedstawiającym wpływ temperatury procesu na współczynnik wylęgowania cyny z powierzchni stali. Uzyskane wartości mieściły się w przedziale od 43 do 46% w całym stosowanym zakresie temperatur.



Rys. 4. Efektywność lęgowania po 6 godzinach procesu w funkcji stosunku faz i stężenia roztworu NaOH (a) oraz temperatury (b). Warunki eksperymentów: a) temperatura 20°C, b) stężenie NaOH: 1 mol·dm⁻³, stosunek faz 1:10

Fig. 4. Effectiveness of leaching after 6 hours of the process as a function of phase ratio and concentration of NaOH solution (a) and temperature (b). Experimental conditions: a) temperature 20°C, b) NaOH concentration: 1M, phase ratio 1:10

Zależność stopnia wylęgowania cyny od stosunku fazy stałej do cieklej oraz stężenia roztworu wodorotlenku sodu została przedstawiona na rys. 4a. Największe wylęgowanie, wynoszące blisko 100%, uzyskano w przypadku roztworu NaOH o stężeniu 1,0 mol·dm⁻³ w procesie prowadzonym przy stosunku masy blachy do objętości roztworu wynoszącym 1:50. W przypadku wszystkich badanych układów, ze zwiększaniem udziału fazy cieklej obserwowano początkowy wzrost stopnia wylęgowania, a następnie jego spadek. Dla każdego stosunku faz najbardziej efektywne procesy zachodziły w roztworach o stężeniu NaOH równym 1 mol·dm⁻³.

4. PODSUMOWANIE

Opisane w niniejszej pracy badania wstępne wykazały możliwość selektywnego ługowania (roztwarzania) cyny z powierzchni odpadowej blachy stalowej z puszek żywnościowych, poddanej wcześniejszemu zgniataniu w młynie młotkowym. Zastosowanie roztworu NaOH powodowało przechodzenie do roztworu cyny, przy czym nie stwierdzono roztwarzania innych metali, np. żelaza lub cynku.

Stwierdzono, że na efektywność ługowania wpływało przede wszystkim stężenie roztworu wodorotlenku sodu oraz stosunek masy fazy stałej (blachy) do objętości roztworu. Zwiększanie temperatury powodowało przyspieszenie pierwszego etapu procesu, ale w niewielkim stopniu wpływało na końcowy (po 6 godzinach) stopień wylugowania. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że optymalne warunki prowadzenia ługowania cyny z powierzchni blachy stalowej

to stężenie początkowe NaOH równe 1 mol dm^{-3} , przy stosunku fazy stałej do ciekłej 1:50 i w temperaturze 20°C . Co prawda, najwyższe stężenie jonów cyny(II) w roztworze po ługowaniu zaobserwowano przy stosunku faz 1:10, ale biorąc pod uwagę różnicę objętości roztworów, największą masę wylugowanej cyny uzyskano przy stosunku 1:50.

Niemniej, biorąc pod uwagę możliwość ewentualnego odzyskiwania i wydzielania cyny (oraz ewentualnie innych metali) w procesie hydrometalurgicznym, konieczne jest przeprowadzenie dalszych, bardziej szczegółowych badań, obejmujących m.in. dobór czynnika ługującego oraz ewentualnego utleniacza, a także warunków prowadzenia procesu tak, aby zapewnić maksymalną selektywność i efektywność ługowania pożądaných metali oraz odpowiedniego sposobu prowadzenia operacji dodatkowych, np. separacji fazy stałej i roztworu (być może z wykorzystaniem filtrów tkaniowych lub polimerowych).

LITERATURA

1. U.S. Geological Survey, Mineral commodity summaries 2015, U.S. Geological Survey, 2015, <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>
2. Kucharski M.: Recykling metali nieżelaznych, Wydawnictwo AGH, Kraków 2010
3. Ulewicz M., Siwka J.: Procesy odzysku i recykling wybranych materiałów, Wydawnictwo WIPMiFS Politechniki. Częstochowskiej, Częstochowa 2010
4. Jun W.S., Yun P.S., Lee E.C.: Leaching behavior of tin from Sn-Fe alloys in sodium hydroxide solutions, Hydrometallurgy, 2004, nr 73, s. 71–80
5. Tuncuk A., Stazi V., Akcil A., Yazici E.Y., Deveci H.: Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, Minerals Eng., 2012, nr 25, s. 28–37