

Forrasztási ónhulladék olvasztásából származó ón-dioxidos felzék átalakítása karbotermikus redukcióval és marónátronos ömlesztéssel

Az elektronikai ipar által termelt forrasztási ónhulladékot olvasztva egy oxidos melléktermék, az ún. felzék keletkezik. Fő alkotója az SnO_2 , mely ellenáll a gyakorlatban alkalmazott oldószereknek, így a hidrometallurgiai feldolgozás érdekében át kell alakítani. Erre a karbotermikus redukció, valamint marónátronos ömlesztés ígérkezett alkalmasnak, mely módszerek kísérleti vizsgálata a 800, ill. 700 °C feletti 200 °C-os tartományokban történt. A keletkezett termékek szerkezetét és összetételét vizsgáltuk. A redukált anyagot forró 6M sósavban, az ömlesztett anyagot 40 °C-os desztillált vízben oldottuk. A legkedvezőbb beállítások mellett mindkét módszerrel 90% közeli konverziót, illetve oldhatóságot értünk el. Így ez a hulladék az ón elektrolitikus kinyerésénél hasznosítható.

1. Bevezetés

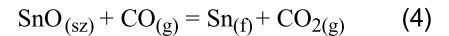
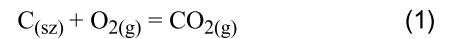
Az elektronikai iparban alkalmazott forrasztási, valamint bevonási technológiák során egy salakos melléktermék képződik az öntött felzék felületén. Ezt részlegesen megolvasztva, a nagyarányú fémes frakció anódként leönthető, melynek öntartalma vizes oldatban történő elektrolízissel kinyerhető [1-2]. Az olvasztás során visszamaradó jelentős mennyiségű másodlagos felzék fő alkotója az ón-dioxid. Mivel a felzék fémes öntartalmának a kinyerésére nedves közegű eljárást fejlesztettünk ki, célszerű ezt az anyagot is oldhatóvá tenni. Az SnO_2 mátrix azonban sem savakban, sem lúgok-

ban nem oldódik [3]. Az oldhatóvá tételhez a legcélszerűbb az előzetes redukció alkalmazása. Az ón-dioxid redukciójának termodinamikai körülményei a 1. ábrán láthatóak.

A szilárd oxid gyakorlatilag csak a gáznemű szén-monoxiddal reagálhat hatékonyan. A termodinamikai viszonyok alapján az ón-dioxid redukciója szén-monoxidot és szén-dioxidot egyenlő arányban tartalmazó gázeggyel már 300 °C feletti hőmérsékleteken végbe mehet. A szilárd karbon oxidációjából azonban – a Boudouard-reakció egyensúlya szerint – csak kb. 700 °C felett képződhet egységnyinél jelentősen nagyobb CO/CO_2 parciális nyomásviszonnyal

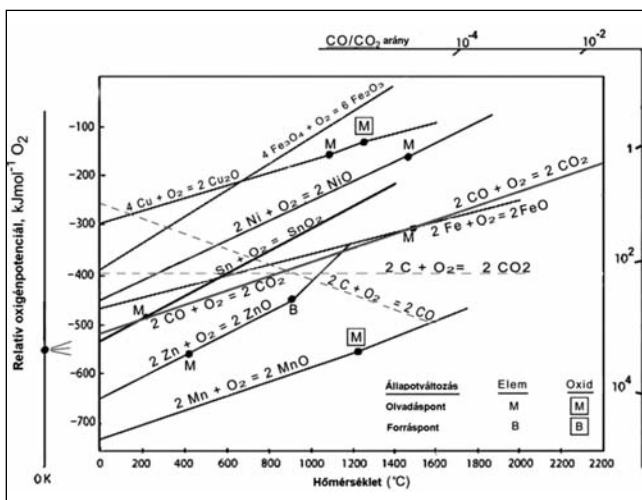
jellemezhető gázelegy, valamint kinetikai okokból célszerűbb jóval nagyobb hőmérsékletet alkalmazni. Mitchell és Parker [4] az ón-dioxidot antracit por segítségével redukálta derivatográfias megfigyelés mellett. A 2. ábra mutatja, hogy a reakció sebessége 800–1000 °C tartományban is erősen függ az alkalmazott hőmérséklettől.

A karbon/ón-dioxid molarányt ($n_{\text{C}}/n_{\text{SnO}_2} = 2$) kb. 3 érték fölé növelve már nem növekszik a redukció intenzitása [4]. A folyamat fő lépéseit a következőkben lehet összefoglalni:

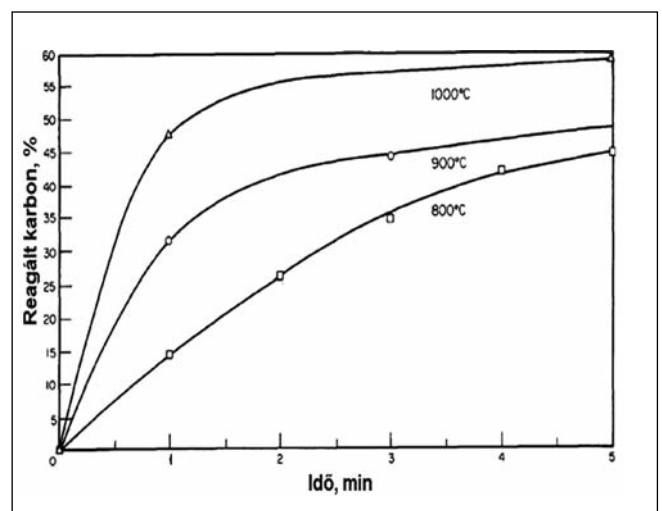


A megfelelő feltételek mellett a redukció fémes ónt képez, amely sósavban oldható.

Az ón-dioxid oldhatóvá tehető alkalis ömlesztéssel is. Bunnakha és Jarupisithorn [5] 500 és 700 °C közti hőmérsékleti tartományban vizsgálta

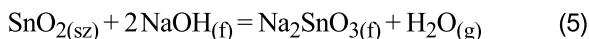


1. ábra. Az oxidációs reakciók egyensúlyi relatív oxigénpotenciálja



2. ábra. Az SnO_2 redukciója antracittal ($n_{\text{C}}/n_{\text{SnO}_2} = 2$) [4]

a nátrium-hidroxidos reakciót:



A keletkezett nátrium-sztannátot 1 órán át oldották 60 °C-os desztillált vízben. Az ón a Na₂SnO₃ oldatából elektrolitikusan kinyerhető [6]. Az alkalis ömlesztés előnye az egyszerűsége, hátránya az agresszív közeg által okozott korrózió, valamint a jelentős mértékű párolgás. A reakció viszonylag nagy mennyiségű többlet reagens hozzáadását igényli. A sztöchiometriai igényhez képest 7,5-szeres NaOH többlettel 700 °C-on 2 órán át ömlesztve az alapanyagot, körülbelül 95%-os fémkihozatalt értek el, vizes oldással.

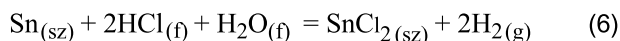
2. Kísérleti anyagok és eljárások

A salakos ón olvasztása során egy viszonylag száraz szekunder felzék képződik a fémolvadék felszínén. Óvatos leszedés után is jelentős marad a fémes alkotó aránya, így a vizsgálat pontossága érdekében célszerű volt az oxidos fázis mennyiségét nagy hőmérsékletű oxidációval növelni. Az oxidos alapanyagot ez-

után kerámia mozsárban őröltük, majd az őrleményből a 0,2 mm-es szitával elválasztott finom frakciót használtuk a vizsgálatokhoz. Az előkezelés fő lépéseit a 3. ábra képsorozata szemlélteti.

A vizsgálatokhoz használt finomszemcsés oxidált őnfelzék, valamint a kiolvasztott fém induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriai (ICP-AES) elemanalízis eredményei az 1. táblázatban láthatóak.

Az oxidáló előkezelés után is található kis mennyiségű fémes ón a kapott ón-dioxid porban, amely mennyiségét 6 M forró sósavas oldás során képződő hidrogén mért térfogata alapján számítottuk:

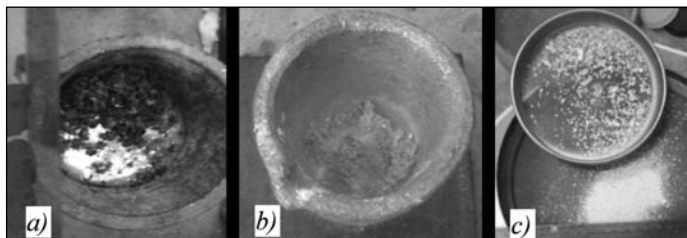


1. táblázat. Az előkezelt őnfelzék, valamint az őnfürdő összetétele

Anyag	Koncentráció, %								
	Ag	As	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Zn	Sn
Felzék por	0,0101	0,0075	1,29	0,044	0,030	0,0190	0,0068	1,32	~71,6
Fémfürdő	0,0059	0,0025	1,72	0,022	0,012	0,0056	0,0030	0,0068	~98

2. táblázat. A karbotermikus redukció során keletkezett termékek analízise

Redukciós hőmérséklet / idő, °C / h	Frakció		Koncentráció, %							
	Típus	Tömeg, g	Sn	Mn	Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
1000 / 2	Finom	3,42	86,1	0,009	0,084	2,04	0,84	0,076	0,041	0,024
	Durva	1,35	36,2	0,044	0,81	0,62	1,41	0,063	0,016	0,046
1000 / 1	Finom	3,71	84,7	0,008	0,084	2,08	0,85	0,079	0,041	0,032
	Durva	1,27	31,3	0,067	0,87	0,45	1,85	0,11	0,017	0,062
1000 / 0,5	Finom	3,7	83,4	0,011	0,21	1,88	0,68	0,046	0,037	0,023
	Durva	1,15	31,2	0,059	0,69	0,55	1,31	0,043	0,019	0,049
800 / 2	Finom	3,58	84,1	0,006	0,23	2,08	0,44	0,033	0,021	0,022
	Durva	0,84	39,5	0,043	1,37	0,56	1,87	0,092	0,018	0,102
800 / 1	Finom	3,56	88,9	0,007	0,22	2,16	0,42	0,053	0,028	0,018
	Durva	0,69	33,1	0,033	0,59	0,37	1,77	0,045	0,014	0,061
800 / 0,5	Finom	3,9	82,2	0,008	0,17	1,96	0,33	0,033	0,021	0,024
	Durva	0,7	47,6	0,093	0,69	1,01	2,04	0,087	0,018	0,084

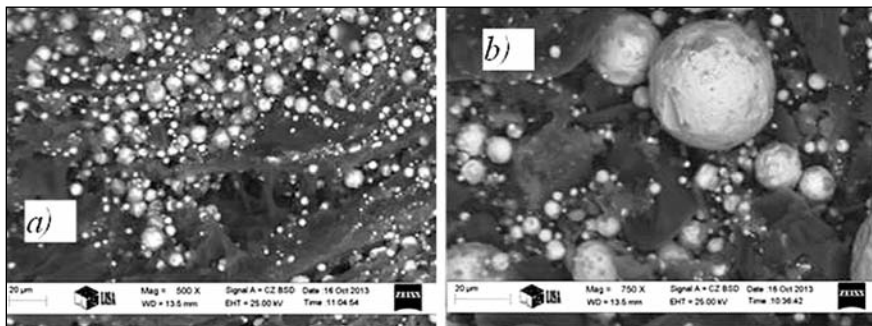


3. ábra. A kísérletek során használt SnO₂ tartalmú alapanyag (a – kinyert fém, valamint a szekunder felzék, b – oxidáció, c – finom oxidos por)

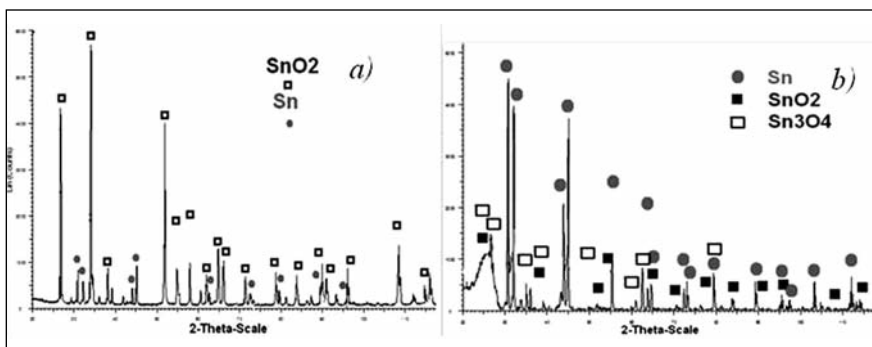
Így a kísérleti nyersanyag óntartalma 16%-nak adódott. Ezt figyelembe vettük a konverzió mértékének a meghatározásakor.

A redukciós kísérletekhez az oxidált, finomra őrölt felzék pormintájához 87%-os karbontartalmú koksziport kevertünk a sztöchiometriai szükséglethez képest ötszörös mennyiségben, majd az elegyet agyagrafit tégelyben Heraeus TIK 6.5/8 elektromos kemencében hevítettük 800 és 1000 °C hőmérsékleteken 30, 60, illetve 120 percen keresztül. A redukció eredményeképpen kapott terméket szintén őröltük, majd 0,45 mm-es szitával szeparáltuk. A finom és a durva frakciókat külön oldottuk 6M forró sósavban. A keletkezett oldatot a legfőbb elemekre megvizsgáltuk ICP-AES analízissel.

Az alkalis ömlesztéseket a NaOH reagensnek ellenálló nikkeltégelyekkel és -fedőkkel végeztük. Az oxidált finom pormintát a sztöchiometriai reagensigény hétszörös többlettel keverve hevítettük 700, illetve 900 °C hőmérsékleteken 30, 60 és 120 perces időtartamig. A feltárás során kapott terméket 40 °C-os desztillált vízben oldottuk. Az oldás után kapott oldatot ICP-AES technika alkalmazásával,



■ 4. ábra. A 800 °C-on, fél órán (a), és 1000 °C-on, két órán át (b), végzett redukció hatására keletkezett termékek SEM-képei



■ 5. ábra. Az oxidált por (a) és az 1000 °C, 2 h mellett redukált anyag (b) XRD-spektrumai

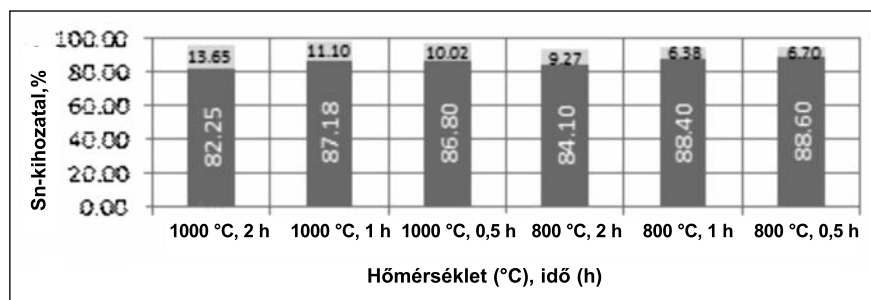
míg a szilárd maradványt SEM, illetve röntgen pordiffrakció (XRD) alkalmazásával vizsgáltuk.

3. Kísérleti eredmények és következtetések

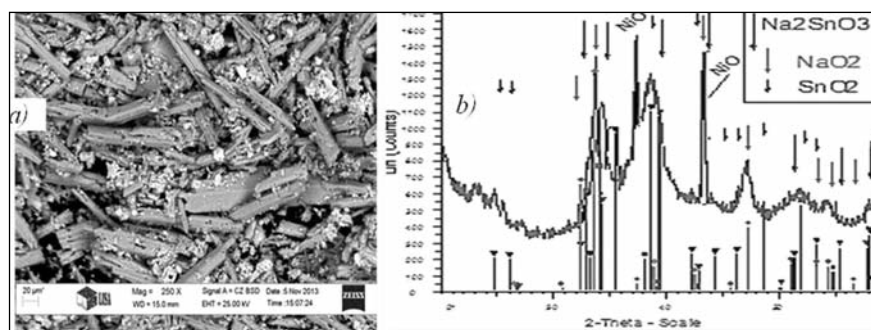
Szembetűnő a fémes ón jelenléte a karbotermikus redukció eredményéről készült szkennung elektronmikroszkópos (SEM) felvételen. A 4a ábrán látható 1–5 μm átmérőjű fémgöngyök 800 °C-on fél órán át történő redukció hatására képződtek. A 4b ábrán pedig a megnövelt redukációs hőmérséklet és idő mellett kialakult nagyobb göngyök látszanak. Az 5. ábrán látható röntgendiffrakciós (XRD) spektrumok igazolják, hogy a redukció megfordította az Sn/SnO₂ arányt az anyagban. A fémes fázis mennyisége a hőmérséklet, valamint a redukációs idő mértékének emelésével nőtt. A termékről készült elemanalízist a 2. táblázat szemlélteti.

Az alkalmazott körülmények mellett a redukálódott fémes ón a finom frakcióban dúsult. Ugyanakkor a tégelyből, valamint a mozsárból származó Fe-szennyezés főleg a durva, míg a Cu-szennyezés a finom frakcióba került. A termék ezenkívül nemfémes szemcséket, valamint visszamaradt kokszt is tartalmazott. A redukált ón 6 M sósavban történő oldása a (6) reakció szerint zajlott. A fémes ón jelenlétét igazolta az intenzív gázfejlődés. A részlegesen redukált ón-oxidok is oldódtak. Viszonylag elhanyagolható volt az oldó reaktorban maradt oldhatatlan anyag mennyisége. Az eljárás hatásfokának megállapítása érdekében a kinyert ón mennyiségét az előkezelt finom oxidált felzék elemzett (71,6%) óntartalmához viszonyítottuk. A különböző körülmények hatására kialakult fémkihozatalokat a 6. ábra szemlélteti.

radt kokszt is tartalmazott. A redukált ón 6 M sósavban történő oldása a (6) reakció szerint zajlott. A fémes ón jelenlétét igazolta az intenzív gázfejlődés. A részlegesen redukált ón-oxidok is oldódtak. Viszonylag elhanyagolható volt az oldó reaktorban maradt oldhatatlan anyag mennyisége. Az eljárás



■ 6. ábra. Az ónkihozatal frakciók szerint (a finom világos-, a durva sötétszürkével jelölve)



■ 7. ábra. Az alkalis ömlesztés terméke, SEM-felvétel (a), XRD-spektrum (b)

rás hatásfokának megállapítása érdekében a kinyert ón mennyiségét az előkezelt finom oxidált felzék elemzett (71,6%) óntartalmához viszonyítottuk. A különböző körülmények hatására kialakult fémkihozatalokat a 6. ábra szemlélteti.

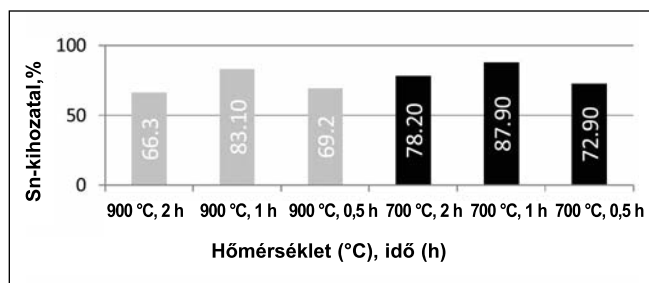
Figyelembe véve az eredeti kb. 16% fémes óntartalmat, az ón-dioxidnak ónná történő átalakítása 90–92%-os hatásfokú. A 0,5–2 h intervallumban nem érdemes a redukció idejét növelni, azonban a magasabb hőmérséklet kissé nagyobb hatásfokkal jár. A különbségek a mérnöki hibahatáron belül vannak. A hosszabb idejű hevítés lokális reoxidációt eredményezhet a felületen, emiatt illékony monoxidok, valamint inert dioxidok képződhetnek.

Az alkalis ömlesztés során nátrium-sztannát képződött, melynek a hosszú kristályai láthatóak a 7a ábra SEM mikro-felvételén. A 7b ábrán látható XRD-spektrum kimutatja a nátrium-sztannát fázist, azonban szignifikáns a jelenléte a visszamaradt SnO₂, és Na₂O fázisoknak, valamint a tégely anyagából képződött NiO-nak is.

Az ömlesztést követő oldás során kioldódott tömegek a 3. táblázatban láthatóak. Figyelembe véve a kiinduló előkezelt felzék 71,6%-os óntartalmát, az ónkihozatalok 66 és 87% közt vál-

3. táblázat. Az alkalikus ömlesztést követően kioldott tömegek

Ömlesztés hőm. / idő, °C / h	Kioldott fémtömeg, mg/2 g oxidált porminta							
	Sn	Ag	Al	Bi	Cu	Fe	Zn	Ni
900 – 2	949	1,40	1,63	0,31	0,16	0,10	0,21	0,05
900 – 1	1190	0,59	1,78	0,28	0,08	0,09	0,07	<0,003
900 – 0,5	990	0,48	1,91	0,29	0,14	0,05	0,13	0,00
700 – 2	1120	1,41	3,66	0,29	0,43	0,10	0,33	0,01
700 – 1	1259	0,64	3,07	0,33	0,09	0,03	0,13	0,03
700 – 0,5	1044	1,71	4,55	0,32	0,14	0,25	0,72	0,02



8. ábra. Az alkalikus ömlesztés által kinyert ón mennyisége

toztak. Ahogyan a 8. ábrán látható, a mintában ragadt ón tovább oxidálódott ón-dioxiddá, ez a jelenség a kutatás szempontjából előnyös, mivel ezáltal a minta szinte teljes mértékben ón-dioxidnak tekinthető.

Az alkalikus ömlesztést követő vizes oldás fémkihozatali eredményei a 8. ábrán láthatóak. A redukcióval ellentétben a fél órás hőntartási idő nem volt elég, habár a nagyobb hőmérséklet nem javította a konverzió hatásfokát. Az optimális feltárási idő 1 óra volt. Az optimálison túli idő és hőmérséklet hatása mögött az Na_2SnO_3 nagy hőmérsékleten levegővel való érintkezés során tapasztalható instabilitása [7], valamint a NaOH nagy gőznyomás állhat [8].

A szekunder felzékben található fémes ón az alkalikus ömlesztés során oxidálódott, valamint reakcióba lépett a NaOH-dal. Ezt figyelembe véve a kihozatalt egyenlővé lehet tenni az ón-dioxidos alapanyag konverziójának a hatásfokával.

4. Következtetések

A forrasztási ónolvadékon képződő oxidos felzék oldhatóvá alakítható karbotermikus redukció, valamint alkalikus ömlesztés alkalmazásával.

Az előbbi eljárás fémes ónt képez az SnO_2 fázisból, míg az utóbbi Na_2SnO_3 vegyületet. A redukcióval kapott termék óntartalma 6 M forró sósavban, az ömlesztés során kapott ónve-

gyület pedig meleg vízben oldható.

A karbotermikus redukcióval a körülményektől függően 90–92%-os hatásfokkal tudtuk átalakítani a felzék oxidos óntartalmát fémes ónná. Optimumnak a fél órán át 1000 °C-on végzett redukció bizonyult. A növelt redukciós idő hatása elhanyagolható, azonban a hőmérséklet növekedése a 800–1000 °C-os tartományban kb. 5%-os hatásfok-növekedést eredményez. A fémes ón 800 °C-on redukálva a kioldásnak kedvező apró szemcsék formájában jelenik meg. Az alkalikus ömlesztés eredményei kevésbé ígéretesek. Az eltérő körülmények hatására a kihozatalok 66–87% közt változtak. A legjobb eredményt a 700 °C-on, 1 órán át végzett ömlesztés hozta. A reakció hosszabb időt vesz igénybe, nagy NaOH-felesleget igényel, valamint a hőmérséklet és a kezelés idejének növelése jelentős mértékű illanási veszteséggel is járhat. A karbotermikus redukcióhoz olcsó kokszipor is használható, azonban a viszonylag gyors redukciót követő nagy hőmérsékletű oldás lassú, és 6 M töménységű sósavat igényel, zárt rendszerben forralva. Az alkalikus feltárás nagy mennyiséget igényel a drága marónátróból, ami komoly korróziós károkat okoz a hasz-

nált berendezésekben. Az oldás azonban gyors és csak desztillált vizet igényel. A fentieket mérlegelve a forrasztási ónhulladék komplex feldolgozására kidolgozandó hidro-elektrometallurgiai eljárásban a karbotermikus redukciót célszerű alkalmazni az olvasztásnál keletkező oxidos melléktermék kezelésére.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 program eredményeit hasznosítva, a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Irodalom

- [1] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Forrasztási ónhulladék hasznosítása sósavas oldatok alkalmazásával. BKL Kohászat, 144/3., (2011) 29–33.
- [2] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Elektrolitos ónraffinálás sósavas oldatokban. BKL Kohászat, 144/5., (2011) 18–22.
- [3] Wright, P.: Extractive Metallurgy of Tin, Elsevier Press, 1967.
- [4] Mitchell, A. R. – Parker, R. H.: The Reduction of SnO_2 and Fe_2O_3 by solid carbon. Minerals Engineering, Vol 1. No. 1. pp 53–66. 1988
- [5] Bunnakkha, C. – Jarupisithorn, C. : Extraction of Tin from Hardhead by Oxidation and Fusion with Sodium Hydroxide. Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol. 22, No. 1 pp. 1–6, 2012
- [6] Kékesi, T. – Török, T. I. – Kabelik, G.: Extraction of Tin from Scrap by Chemical and Electrochemical Methods in Alkaline Media. Hydrometallurgy, 55 (2000), 213–222.
- [7] <http://datasheets.scbt.com/sc-229318.pdf>
- [8] <http://avogadro.chem.iastate.edu/msds/naoh.htm>