

ZVONKO GULIŠIJA<sup>1</sup>, MIROSLAV SOKIĆ<sup>1</sup>, VLADISLAV  
MATKOVIĆ<sup>1</sup>, BRANISLAV MARKOVIĆ<sup>1</sup>, ILIJA ILIĆ<sup>2</sup>

Stručni rad  
UDC:669.67.004.8

## Sekundarne sirovine kalaja i postupci njihove prerade

*Najznačajnije sekundarne sirovine kalaja su: otpadni beli limovi i međuproducti njihove proizvodnje (kalajne šljake, mulj i sunder), metalna ambalaža, olovo-kalajne šljake i legure, amortizovani hladnjaci iz automobilske industrije i dr. Tehnološki postupci njihove regeneracije obuhvataju dve osnovne faze: pripremu otpada i njegovu metaluršku preradu.*

*Priprema metalne ambalaže za metaluršku preradu je veoma važna faza i obuhvata veliki broj tehnoloških operacija, kao što su: sakupljanje, sortiranje, pranje, usitnjavanje, odmaščivanje i dr. Priprema otpadnog belog lima je jednostavnija usled lakšeg sakupljanja i manje zaprljanosti. Prerada pripremljenog otpada vrši se primenom postupka hlorovanja, elektrolitičkog rastvaranja i taloženja ili alkalnog luženja i elektrolize. Prerada kalajne šljake, mulja i sundera vrši se primenom postupka redukcionog topljenja, a dobijeni sirovi kalaj rafiniše u više stupnjeva.*

**Ključne reči:** *otpadni beli lim, kalajna šljaka, postupci reciklaže*

### 1. UVOD

U odnosu na proizvodnju obojenih metala iz ruda, proizvodnja iz sekundarnih sirovina ima čitav niz preimucstava od kojih su najvažnija mala investiciona ulaganja, visoka tehnološka efikasnost, manja potrošnja energije, očuvanje primarnih resursa i smanjenje zagadjenja životne sredine [1,2].

Imajući u vidu sve navedene prednosti, troškovi proizvodnje obojenih metala iz sekundarnih sirovina su nekoliko puta manji od proizvodnje istih iz primarnih sirovina.

Od sekundarnih sirovina na bazi kalaja, najznačajnije su [2,3]:

- beli limovi, konzerve, folije i sl.,
- kalajne šljake,
- kalajni mulj, sunder i prašina iz industrije belih limova,
- olovo-kalajne legure,
- olovo-kalajne šljake itd.

Otpadni beli lim iz proizvodnje belih limova i iz proizvodnje bele metalne ambalaže predstavlja osnovnu sirovinsku bazu za regeneraciju kalaja. Amortizovani otpad od ove ambalaže (stare konzerve i sl.) može predstavljati određenu sirovinsku bazu, ali su njegovo prikupljanje i priprema dosta složeni, što može bitno da utiče na ekonomske efekte prerade.

Adrese autora: <sup>1</sup>Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Srbija, <sup>2</sup>Tehnološko metalurški fakultet, Beograd

Rad primljen: 20. 05. 2012.

### 2. PRIPREMA OTPADNIH BELIH LIMOVA I METALNE AMBALAŽE ZA PRERADU

Pravilna organizacija sakupljanja i privremenog skladištenja starih limenki i konzervi je veoma važna zbog poteškoća vezanih sa ispunjavanjem sanitarno-higijenskih pravila na mestima njihovog čuvanja do otpremanja u pogone za preradu.

Transport konzervi često je ekonomski nerentabilan zbog njihove male nasipne mase. Zbog toga je neophodna prethodna prerada privremeno skladištenih konzervi u cilju uklanjanja primesa i pripreme otpadaka za transport.

Priprema otpadaka starih konzervi za transport obuhvata ispiranje, usitnjavanje (cepanje), sortiranje i pakovanje. Pri tome se njihova zapremina smanjuje 15-20 puta, a nasipna masa povećava do 1.5t/m<sup>3</sup>.

Ispiranje konzervi vrši se u bubnjevima. Iz bubnjeva isprane konzerve odlaze na transporter za sortiranje, gde se odstranjuje železni, aluminijumski i bakarni otpad, kamenčići itd. Posle sortiranja, konzerve se usitnjavaju u cilju boljeg ispiranja i povećanja njihove nasipne mase do 3 puta.

Sitnjenje konzervi vrši se na mašinama konstruisanim za tu namenu. Konzerve padaju među zubaste valjke koji se okreću u suprotnim smerovima različitim brzinama i kidaju ih na komade, čime se narušava sloj nečistoća čvrsto slepljenih uz unutrašnju površinu. Za njihovo uklanjanje mašine su snabdene mlaznicama, kroz koje se otpad ispira ključalom vodom. Odvajanje vode od komada lima vrši se na vibro situ, koje se nalazi u nižem delu trupa mašine.

Završna operacija pripreme otpada je odmaščivanje i završno ispiranje. Odmaščivanje se izvodi u

metalnim korpama, bubnjevima ili na transporterima 2-3%-nim rastvorom natrijum-karbonata zagrejanom na 80°C ili 1%-nim rastvorom natrijum-hidroksida.

Limeni otpad se transportuje u vidu paketa. Tehnološka šema izvlačenja kalaja iz otpada podrazumeva preradu materijala nasipne mase 0.3-0.4t/m<sup>3</sup>, pa spakovani materijal mora biti dezintagrisan.

### 3. POSTUPCI PRERADE OTPADNIH BELIH LIMOVA I METALNE AMBALAŽE

Za regeneraciju kalaja iz otpadnog belog lima, primenjuju se postupci hlorovanja, elektrolitičkog rastvaranja i taloženja i alkalnog luženja i elektrolize i [1-5].

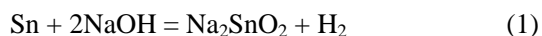
Hlorni postupak se zasniva na uzajamnom dejstvu kalaja i gasovitog hlora. Neophodan uslov za primenu hlornog procesa je potpuno odsustvo vlage i organskih materija u materijalu. Ukoliko se pojavljuje vlaga, dolazi do rastvaranja železa i prljanja kalaj-hlorida. Hlorni postupak skidanja kalaja sa lima je rentabilan u velikim pogonima i protiče uz izdvajanje velike količina toplote. Visoke temperature procesa su nepoželjne, jer se pri tome obrazuje znatna količina železo-hlorida.

Metalni kalaj se dobija iz SnCl<sub>4</sub> cementacijom elektronegativnijim metalom (aluminijum, cink) ili elektrolizom s nerastvornim anodama. Pri tome se dobija kalaj čistoće 99.5-99.8%. Ostatak hlorovanja sadrži od 0.05-0.1% Sn i koristi se kao sekundarna sirovina u pogonima crne metalurgije. Nedostatak opisanog procesa je primena hlora koji je veoma toksičan i danas se retko koristi.

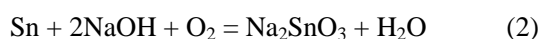
Rastvori kiselina za skidanje kalaja nisu našli industrijsku primenu iz razloga rastvaranja železne osnove belih limova i velike potrošnje kiseline.

U baznim rastvorima se železo ne rastvara, što obezbeđuje korišćenje ostataka prerade u crnoj metalurgiji i dozvoljava primenu opreme od običnog čelika.

Za rastvaranje kalaja koristi se natrijum-hidroksid, pri čemu je prevođenje kalaja u rastvor praćeno obrazovanjem natrijum-stanita po reakciji:

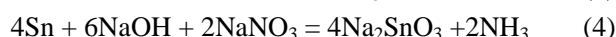
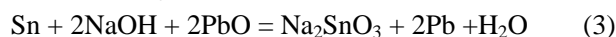


Navedena reakcija se, međutim, odvija sporo usled visoke prenapetosti vodonika na kalaju. Rastvaranje kalaja protiče intenzivno u prisustvu kiseonika uz obrazovanje stanata natrijuma:



U svojstvu oksidansa pri rastvaranju kalaja u baznim rastvorima koriste se različita jedinjenja. Primenom vrelog alkalnog rastvora olovo-acetata kalaj prelazi u rastvor, a ekvivalentna količina olova u

talog. Kao oksidans može biti primenjen i olovo-oksidi ili natrijum-nitrat:



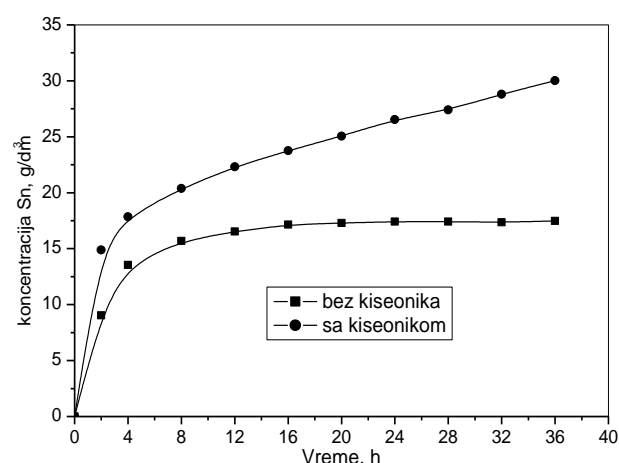
Iz rastvora natrijum-stanata kalaj se izdvaja različitim postupcima: elektrolizom sa nerastvornim anodama, taloženjem pomoću CO<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub> ili Ca(OH)<sub>2</sub> i tretiranjem kiselinama, npr. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Postupci prevođenja kalaja u bazni rastvor primenom neorganskih oksidanasa i taloženja kalaja u vidu jedinjenja nisu našli masovnu primenu. Razlog za to je značajna potrošnja skupih reaktanata i gomilanje produkata reakcija u rastvoru.

Veliku primenu dobio je način rastvaranja kalaja baznim rastvorom u prisustvu organskih materija kao oksidansa. Prednost primene organskih oksidanasa se ogleda u mogućnosti njihove regeneracije kiseonikom iz vazduha i anodnim elektrohemijskim procesima u ćeliji za elektrolizu.

Od organskih oksidanasa najčešće se koriste nitro jedinjenja benzola i druga jedinjenja aromatičnog tipa – meta-nitro-benzojeva kiselina i dr. Pri tome se kalaj oksidiše do četvorovalentnog stanja, a pojava dvovalentnog stupnja oksidacije u rastvoru izostaje. Zbog toga se prilikom elektroekstrakcije kalaja iz takvih rastvora na katodi obrazuje kompaktni sloj.

Nitro jedinjenja se mogu primeniti u širokom dijapazonu koncentracija. Pogodnije je održavati manju koncentraciju natrijum-hidroksida, a veću temperaturu rastvora (do 90°C), što znatno ubrzava rastvaranje kalaja. Brzina rastvaranja kalaja uz dodatak meta-nitro-benzojeve kiseline je nekoliko puta veća u poređenju sa rastvaranjem natrijum-hidroksidom bez dodatka oksidansa.



Slika 1 - Rastvaranje kalaja rastvorom natrijum-hidroksida i meta-nitro-benzojeve kiseline

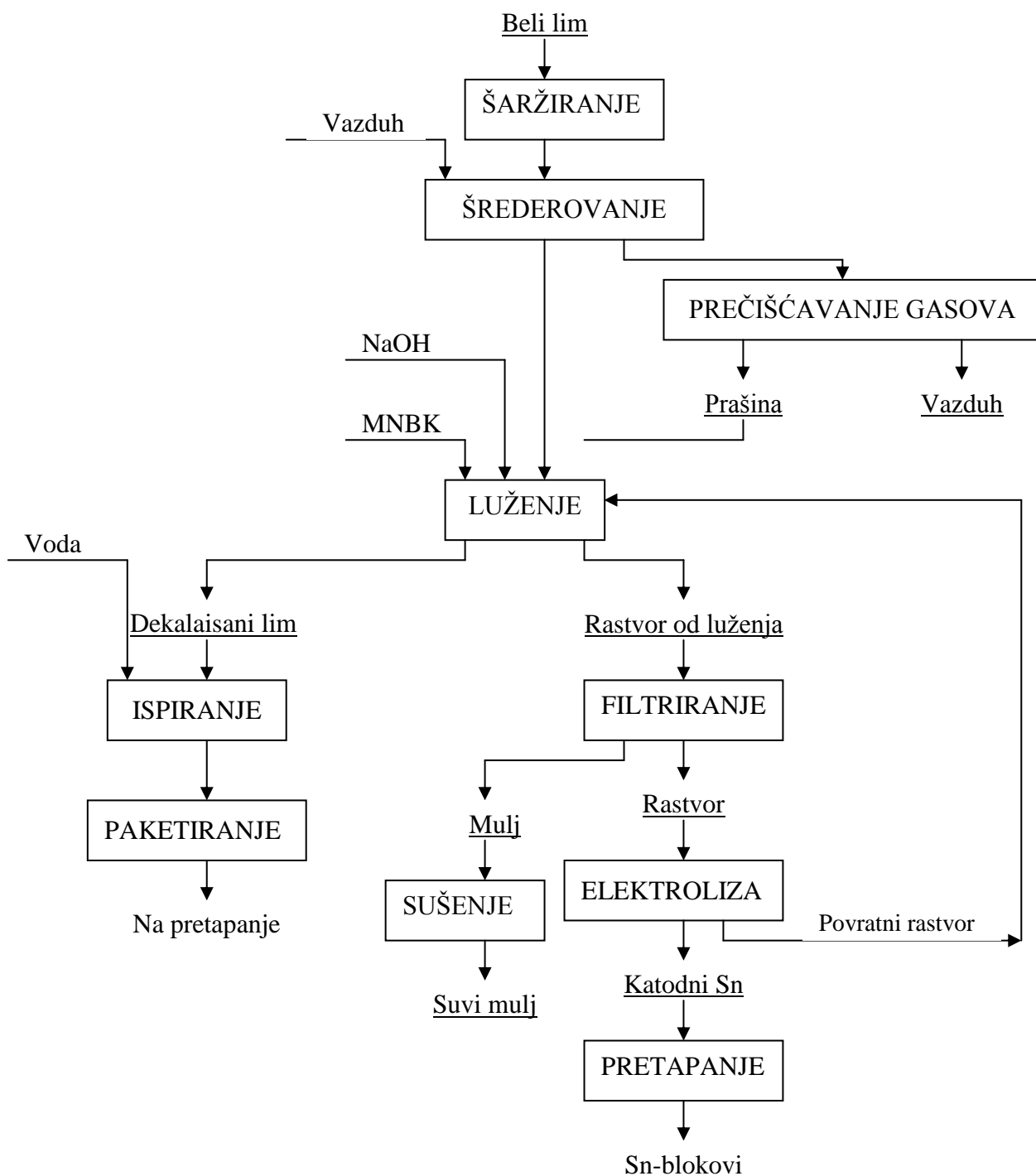
Na slici 1 su prikazani rezultati rastvaranja kalaja rastvorom natrijum-hidroksida u prisustvu meta-nitro-

benzoeve kiseline, bez i u prisustvu kiseonika. U oba slučaja je rastvaranje u početku veoma intenzivno.

Koncentracija kalaja u baznom rastvoru ne zavisi od koncentracije baze, već je određena koncentracijom meta-nitro-benzoeve kiseline. Brzina rastvaranja kalaja zavisi od temperature i koncentracije meta-nitro-benzoeve kiseline i raste sa njihovim povećanja-

njem. Kalaj se iz rastvora dobija elektrolitičkim taloženjem.

Limena ambalaža sadrži olovo, obzirom da ono ulazi u sastav lema. Ima manju rastvorljivost od kalaja, pa je njegovo sakupljanje u rastvoru znatno sporije. U prisustvu meta-nitro-benzoeve kiseline soli olova zaostaju u talogu.



Slika 2 - Tehnološki postupak prerade otpadnih belih limova i metalne ambalaže

Jedan od rasprostranjenih postupaka za regeneraciju kalaja iz otpada belog lima je elektrolitičko rastvaranje i taloženje. U svojstvu elektrolita koristi se rastvor natrijum-hidroksida koji se odlikuje visokom elektroprovodljivošću i pasivnošću u odnosu na železo. Škartni komadi i otpaci belog lima tretiraju se u elektrolitičkoj ćeliji kao rastvorne anode. Suština postupka se sastoji u anodnom rastvaranju kalaja u alkalnom rastvoru i elektrolitičkom taloženju kalaja iz tog rastvora na katodi.

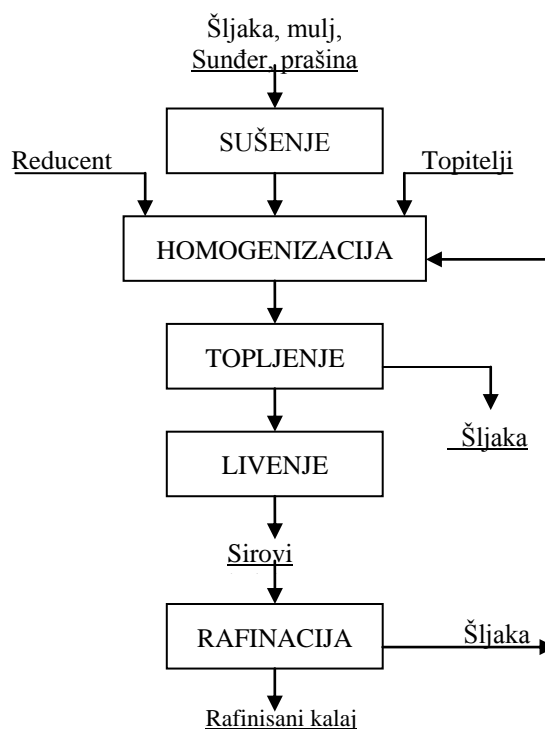
Elektroliza se koristi za taloženje kalaja na katodi iz alkalnih rastvora primenom nerastvornih anoda. Suština procesa je u odvojenom luženju kalaja sa otpadaka belog lima rastvorom natrijum-hidroksida u prisustvu pogodnog oksidansa i naknadnom elektrolitičkom taloženju kalaja sa nerastvornim anodama, pri čemu se uslovi elektrolize tako održavaju da se na katodi dobija kompaktan metalni kalaj koji se jednostavno pretapa, a iste katode sa tankim slojem kalaja na sebi ponovo koriste za proces elektrolize. Na slici 2 je prikazan postupak dekalajzacije belog lima sa odvojenim luženjem i elektrolizom. Ovim postupkom se dobija dekalajisani lim sa sadržajem kalaja 0.028%. Proizvodi se kalaj kvaliteta 99.95%, uz iskorišćenje kalaja od 65%. Preradom međuprodukata iskoristi se još 23% kalaja, čime se ukupno iskorišćenje povećava na 88%. Ovaj proces se primenjuje u Rusiji, Velikoj Britaniji, Slovačkoj i dr.

#### 4. POSTUPAK PRERADE KALAJNE ŠLJAKE I KALAJNOG MULJA

Pri proizvodnji belih limova nastaju međuprodukti koji u sebi sadrže visok udeo kalaja, a to su šljaka, mulj, sunder i prašina [6]. Postupak njihove prerade u cilju valorizacije kalaja bazira na redukcijom topljenju i rafinaciji i prikazan je na slici 3.

Sirovine se, najpre, suše ukoliko je sadržaj vlage povećan, a potom homogenizuju uz dodatak odabranog reducenta i topitelja. Nakon toga se pripremljena šarža dozira u peć i zagreva do 1100-1200°C. Posle određenog vremena skida se šljaka, a nastali metal izliva u kokile. "Sirovi" kalaj dobijen postupkom redukcijom topljenja sadrži nečistoće (bakar, arsen, antimon, cink, železo i dr.) koje ga čine neprikladnim za izradu mekih lemova.

Za uklanjanje bakra koristi se elementarni sumpor, pri čemu se na površini metala izdvaja bakarni šliker:



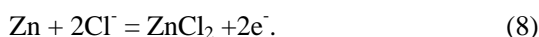
Slika 3 - Tehnološki postupak prerade kalajne šljake, mulja, sundera i prašine

Rastop sa koga je skinut bakarni šliker se dodatno zagreva uz dodavanje aluminijuma u prahu radi uklanjanja antimona i železa:



Intermetalna jedinjenja  $\text{AlSb}$  i  $\text{FeAl}_3$  isplivavaju i uklanjaju se sa površine kalaja.

Cink se iz kalaja odstranjuje dodavanjem hlorida:



Po završetku reakcije cinkhlorid se skida sa površine metala i metal izliva u kalupe.

Rafinirani kalaj po kvalitetu ispunjava uslove propisane standardom za lakotopive legure.

#### 5. ZAKLJUČAK

Priprema otpadnog belog lima i metalne ambalaže za preradu je važna karika u tehnološkoj šemi regeneracije kalaja i određuje tehničko-ekonomske pokazatelje valorizacija kalaja.

Za regeneraciju kalaja iz otpadnog belog lima primenjuju se postupci hlorovanja, elektrolitičkog rastvaranja i taloženja i alkalnog luženja i elektrolize.

Postupak hlorovanja se retko primenjuje zbog primene gasovitog hlora. Elektrolitičko rastvaranje i

taloženje je prvi industrijski primenjen postupak za izdvajanje kalaja iz belog lima. Mane su mu visok sadržaj kalaja u prerađenom otpadu i manja čistoća dobijenog kalaja. Prednost je jednostavna aparatura, jer se rastvaranje i elektrolitičko taloženje odvija u jednom agregatu.

Najsavremeniji i danas najzasupljeniji je postupak alkalnog luženja i elektrolitičkog taloženja. Njegovom primenom se dobija visoka čistoća kalaja i prerađenog otpada, uz relativno visoko iskorišćenje. Proces se može izvoditi kontinualno i diskontinualno, uz fleksibilnost postrojenja u pogledu kapaciteta. Uz adekvatnu pripremu, u proces se mogu uvoditi i upotrebljene konzerve.

Postupak prerada kalajne šljake, mulja i sundera koji nastaju kao međuprodukti u proizvodnji belih limova, bazira na redukcionom topljenju i rafinaciji dobijenog sirovog kalaja. Njegovom primenom se dobija kalaj visoke čistoće pogodan je za izradu lakotopivih legura.

#### Zahvalnica

Rezultati prikazani u radu predstavljaju deo istraživanja na projektu TR34023 čiju realizaciju finansira Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

#### LITERATURA

- [1] I.Ilić, Z.Gulišija, M.Sokić, Reciklaža metalinih sekundarnih sirovina, ITNMS, Beograd, 210, 260.
- [2] M. Sokić, I. Ilić, N. Vučković, B. Marković, Procedures for Primary Pretreatment and Processing of Waste Tin Plates and Metallic Packages, Acta Metallurgica Slovaca, Special Issue, 12 (2006) 1, 354-361.
- [3] I. Ilić, M. Sokić, N. Vučković, V. Matković, Postupci primarne pripreme i prerade otpadnih belih limova i metalne ambalaže, Tehnika-RGM, 56 (2005) 3, 9-14.
- [4] J.F.Carlin, Tin, in Minerals facts and problems: U.S. Bureau of Mines Bulletin 675, 1985, 847-858.
- [5] S.C.Pearce, Developments in the smelting and refining of tin – Proceedings of the World Symposium on Metallurgy and Environmental Control, Las Vegas, TMS-AIME, 1980, 754-769.
- [6] B. Marković, V. Matković, M. Sokić, N. Vučković, Recovery of tin from the scrap using reduction melting process., 5<sup>th</sup> Congress of the society of metallurgists of Macedonia with international participation, Ohrid, 2008, M2-03-E.

#### ABSTRACT

##### TIN SECONDARY RAW MATERIALS AND PROCEDURES FOR THEIR PROCESSING

*Main resources of tin secondary raw materials are: residual tin-plates and by-products from their production (tin slags, sludges and sponges), metallic packings, lead-tin slags and alloys, amortised coolers from cars etc. The technological procedure for their processing includes two basic stages: pretreatment of the scrap and it's metallurgical processing.*

*The tin-plated cans pretreatment is a very important phase and it includes the following operations, cans collection, sorting, washing, crushing, warnish removal etc. Due to the easier collection and lower grade of impurities, the pretreatment of the waste tin plates is simpler in comparison with the tin-plated cans. The processing of the prepared scrap, can be carried out in two ways. In one way, the processing consists of chlorination treatment, electrolytical dissolution and precipitation, while in the other way alkaline leaching and electrolysis are employed. The processing of the tin slags, sludges and sponges can be carried out using reductional smelting process and refining of obtained secondary tin.*

**Key words:** waste tin plate, tin slags, procedures for recycling

Paper received: 20. 05. 2012.

Professional paper