

Jerzy Szymański, Barbara Mill,
Danuta Baron

BADANIA NAD PRZEPROWADZENIEM W CHLORKI NIEKTÓRYCH METALI Z ŻUŻLA KONWERTOROWEGO

Streszczenie. Badania dotyczyły możliwości przeprowadzenia w chlorki związków kobaltu, niklu i miedzi zawartych w żużlu konwertorowym. Przeprowadzono wstępne próby prażenia chlorującego żużła w obecności stałych czynników chlorujących oraz gazowego chloru w różnych atmosferach. Wstępne badania wykazały, że istnieje możliwość wyodrębnienia metali z żużła konwertorowego przez przeprowadzenie ich w chlorki.

1. Wstęp

Nowoczesna technika powoduje niebывały wzrost zapotrzebowania na wiele metali nieżelaznych i rzadkich. Pociąga to za sobą zainteresowanie takimi surowcami, które dotąd ze względów ekonomicznych nie mogły uchodzić za źródło tych metali.

Jedną z metod, dzięki której można wyodrębnić wiele metali z ubogich rud, koncentratów i odpadów hutniczych, jest metoda chlorowania, która dzięki wykorzystaniu różnych własności fizykochemicznych chlorków umożliwia osiągnięcie wysokiego stopnia rozdziału pierwiastków.

Proces chlorowania ogólnie można podzielić na chlorowanie w niskich temperaturach (prażenie chlorujące) i chlorowanie w wysokich temperaturach (chlorujące odpędzanie).

Przy prażeniu chlorującym stosuje się temperatury do 600, 700°C, w których powstałe chlorki mają niskie prężności par i nie ulatniają się. Oddzielenie powstałych chlorków od pozostałości prowadzi się drogą ługowania.

Natomiast w procesie odpędzania chlorującego oddzielanie chlorków następuje drogą destylacji. Proces prowadzi się zatem w takich temperaturach, w których odpędzane chlorki mają dostatecznie dużą prężność par.

2. Badania własne

W niniejszej pracy skoncentrowano się nad możliwością wyodrębnienia kobaltu, niklu i miedzi z żużła konwertorowego na drodze chlorowania.

2.1. Skład chemiczny żużła konwertorowego

Skład chemiczny żużła konwertorowego zależy od etapu konwertorowania, a także od składu i pochodzenia rud miedziowych. Główne składniki żużła to miedź, krzemionka, magnetyt, ortokrzemiany żelaza, siarka [1]

Obok nich żużel konwertorowy zawiera wiele cennych metali jak: srebro, ren, kobalt, nikiel itp.

Analiza badanego przez nas żużła wykazała, że zawiera on następujące ilości interesujących nas pierwiastków:

0,60% Co

0,14% Ni

2,50% Cu.

Pierwiastki te występują w różnych postaciach.

Kobalt i nikiel głównie w postaci tlenków i ortokrzemianów i tylko w niewielkiej ilości w postaci siarczków pochodzących z niecałkowitego utlenienia kamienia miedziowego.

Miedź występuje głównie jako siarczek miedziawy i w formie metalicznej, a także w bardzo niewielkim stopniu jako tlenek miedziawy i ortokrzemian.

2.2. Wstępne próby chlorowania żużła

Orientacyjne próby chlorowania żużła przeprowadzono w temperaturach 300 i 700°C (573 i 973 K) przy pomocy stałych czynników chlorujących oraz gazowego chloru w różnych atmosferach. Jak wynika z podanych wyżej granic temperatur, żużel poddany został procesowi prażenia chloru-

jącego. I chociaż tą metodą nie uzyskuje się natychmiastowego rozdzielania produktów chlorowania, jak w wyniku odpędzania chlorującego, to jednak za zastosowaniem prażenia przemawiają względy ekonomiczne.

2.3. Budowa aparatury

Aparaturę do chlorowania przedstawia rys. 1. Gazy potrzebne do wychlorowania żuźla (różne w zależności od stosowanych czynników chlorujących) przepuszczane były przez układ płuczek z kwasem siarkowym, a następnie kierowane do pieca, w którym umieszczono naważkę żuźla wraz z czynnikiem chlorującym.

Wychodzące z pieca gazy były kierowane do płuczek z wodą celem wyłapania ewentualnie uchodzących chlorków, szczególnie już w temperaturach rzędu 700°C (973 K), w których to temperaturach może obok prażenia chlorującego zachodzić proces odpędzania. Ostatnia płuczka zawierała roztwór ługu celem pochłaniania chloru.

2.4. Metodyka badań

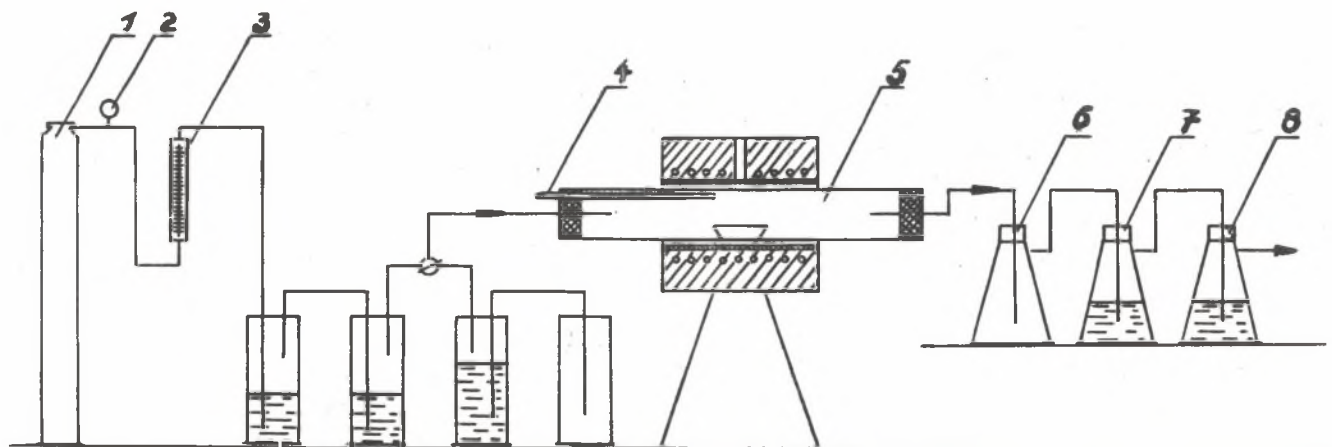
W przeprowadzonych badaniach procesowi chlorowania poddawano naważki 10 g żuźla, a w przypadku stałych czynników chlorujących oraz chlorowania gazowym chlorem w obecności węgla dodawano czynnika chlorującego bądź redukującego w stosunku 1:1 w odniesieniu do masy żuźla.

Pomiar prowadzono w czasie jednej godziny.

Próbki żuźla były poddawane następującym prażeniom:

- 1) stałymi chlorkami sodu, wapnia i magnezu w atmosferze obojętnej (azotu i argonu);
- 2) stałymi chlorkami sodu, wapnia i magnezu w atmosferach tlenu lub powietrza;
- 3) stałymi chlorkami sodu, wapnia i magnezu w atmosferze dwutlenku siarki i tlenu;
- 4) gazowym chlorem;
- 5) gazowym chlorem w obecności węgla jako reduktora.

Po zakończonym procesie chlorowania próbkę poddawano ługowaniu wodą celem przeprowadzenia w roztwór rozpuszczalnych chlorków. Następnie od-



Rys. 1. Aparatura do chlorowania żużła konwertorowego

- 1 - butla z gazem, 2 - reduktor, 3 - rotametr, 4 - termopara, 5 - rura kwarcowa, 6 - płuczka zabezpieczająca, 7 - płuczka z wodą, 8 - płuczka z NaOH

dzielano roztwór od nierozpuszczalnej pozostałości. Otrzymany przesącz zawierał, obok chlorków tych pierwiastków, które chcieliśmy wyodrębnić, znaczne ilości żelaza trójwartościowego.

Żelazo w żuźlu konwertorowym znajduje się w formie magnetytu, który w wyniku chlorowania rozkłada się dając m.in. chlorek żelazowy będący związkami bardzo łatwo lotnym. Dlatego też większe ilości jonów żelaza (szczególnie w wyższych temperaturach) znajdowano w płuczkach zabezpieczających, aniżeli w roztworze po ługowaniu. Żelazo to przeszkadza głównie w oznaczaniu kobaltu. Dlatego też oddzielano je z przesączu.

Poza tym w procesach technologicznych wyodrębniania metali z żuźla poprzez chlorowanie przechodzenie żelaza w chlorek jest zjawiskiem niekorzystnym.

Proces wytrącania jonów żelazowych przeprowadzano na gorąco przy pomocy 4% roztworu fluorku sodu. Żelazo strącało się w postaci białego osadu o budowie $5 \text{ NaF} \cdot 2\text{FeF}_3$. Zaletą tego osadu jest jego mała powierzchnia, w związku z czym nie absorbuje on innych jonów metali, a poza tym strącanie jest ilościowe - próba z rodankiem daje wynik negatywny [2].

Po odsączeniu strąconego żelaza przesącz zbierano do kolby miarowej i oznaczano z niego fotometrycznie kobalt, nikiel i miedź [3].

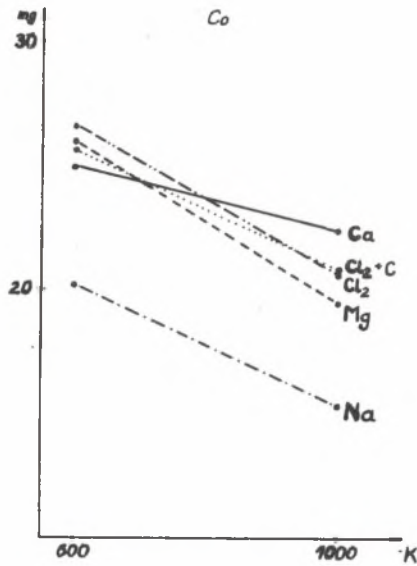
Zgodnie z wynikami wstępnej analizy w 10 g próbki, którą to ilość odważano do chlorowania, powinno znajdować się: 60 mg Co; 14 mg Ni; 250 mg Cu.

Oznaczone fotometrycznie ilości tych pierwiastków, związanych w chlorki, znajdujące się w roztworze po ługowaniu i strąceniu żelaza przedstawiono graficznie na wykresach: rys. 2, 3, 4.

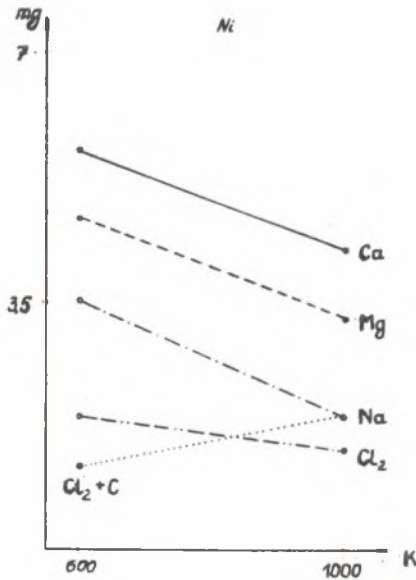
Prażenia 1 i 2 nie dały pozytywnych wyników.

Z wykresu (rys. 2) wynika, że spośród stałych chlorków najlepszymi czynnikami chlorującymi są chlorki wapnia i magnezu.

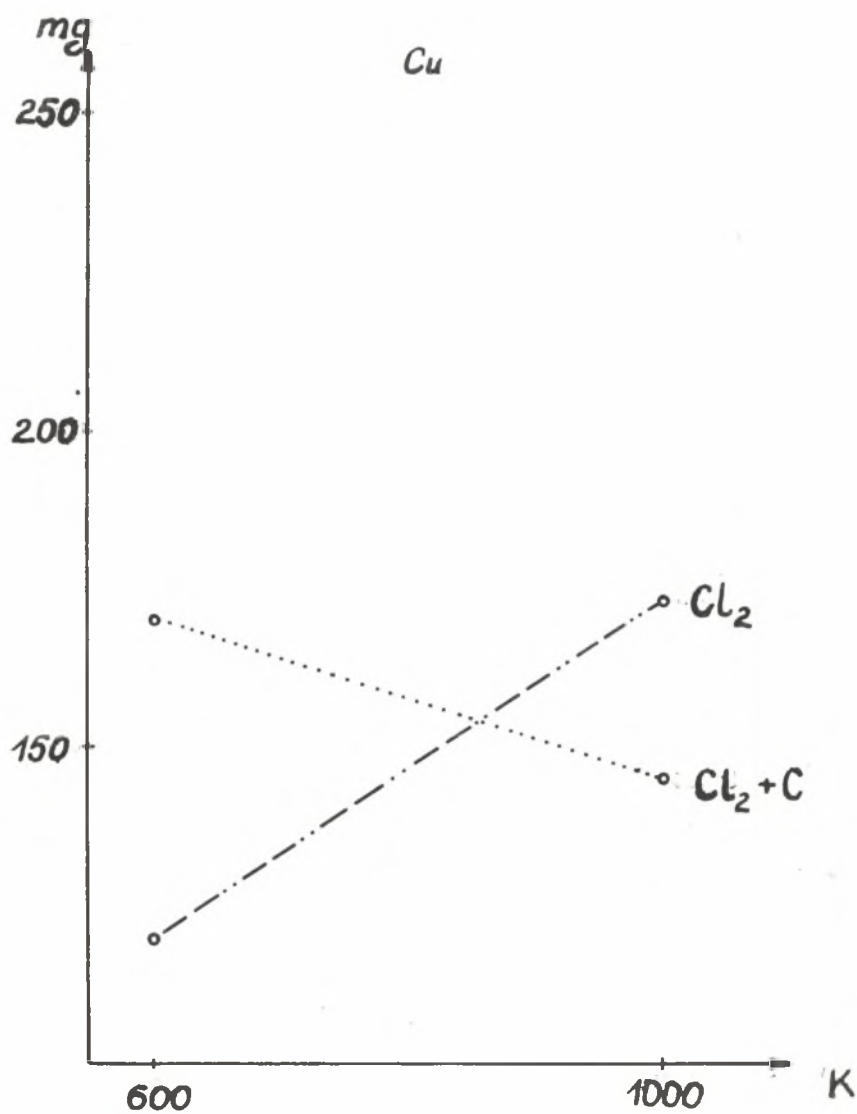
W temperaturze 300°C (573 K) chlorowanie łatwiej zachodzi pod wpływem chlorku magnezu, natomiast w 700°C (973 K) lepsze wyniki daje zastosowanie chlorku wapnia. Najniższy stopień wychlorowania uzyskuje się przy pomocy chlorku sodu i to zarówno w niskich, jak i wysokich temperaturach.



Rys. 2. Wpływ rodzaju czynnika chlorującego i temperatury na stopień wychlorowania kobaltu z żużla konwertorowego



Rys. 3. Wpływ rodzaju czynnika chlorującego i temperatury na stopień wychlorowania niklu z żużla konwertorowego



Rys. 4. Wpływ rodzaju czynnika chlorującego i temperatury na stopień wychlorowania miedzi z żuźla konwertorowego

W wypadku chlorowania gazowym chlorem lepsze wyniki uzyskano z dodatkiem czynnika redukującego. Podwyższenie temperatury jest tutaj czynnikiem obniżającym nieco wynik chlorowania. W przypadku chlorowania niklu (rys. 3) również znacznie lepszymi czynnikami chlorującymi niż chlorek sodu są chlorki wapnia i magnezu.

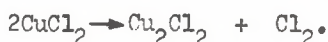
Chlorowanie tego pierwiastka gazowym chlorem w atmosferze redukcyjnej jest korzystniejsze w podwyższonej temperaturze. Chlorowanie miedzi w atmosferze gazowego chloru oraz z dodatkiem węgla daje pozytywne wyniki (rys. 4).

Bardzo mierne wydajności procesu chlorowania tego pierwiastka uzyskuje się natomiast w wyniku chlorowania stałymi chlorkami w atmosferze dwutlenku siarki i tlenu.

Pomiary te są pozornie sprzeczne z danymi literaturowymi. Na podstawie tych danych związku miedzi można przeprowadzić w tych warunkach w chlorki [4].

Pozornie niskie wydajności wychlorowania miedzi można wytłumaczyć w następujący sposób:

Jak już wspomniano miedź występuje w żuźlu jako siarczek i wolny metal. Miedź metaliczna w tych warunkach nie chloruje się, natomiast powstają w wyniku chlorowania siarczku miedziawego chlorek miedziawy jest słabo rozpuszczalny w wodzie. Tworzący się ewentualnie chlorek miedziowy ma tendencję do obniżania swej wartościowości wg równania



Proces ten przebiega tym intensywniej, im wyższa jest temperatura reakcji. Stąd wyniki doświadczalne pozornie przeczą rozważaniom teoretycznym.

3. Omówienie wyników i wnioski

1. Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi stałe czynniki chlorujące w atmosferze obojętnej (azotu i argonu) nie chlorują żuźla konwertorowego (duża trwałość chlorków sodu, wapnia i magnezu w tych warunkach). W próbkach po chlorowaniu i żugowaniu nie stwierdzono obecności jonów kobaltu, niklu ani miedzi.

2. W wyniku chlorowania chlorkami w atmosferze tlenu lub powietrza wykryto w roztworze po ługowaniu śladowe ilości jonów kobaltu i niklu. Pomiar ten dowodzi, że żużel obok tlenków zawiera również pewne ilości siarczków, gdyż tylko połączenia siarczkowe ulegają chlorowaniu w tych warunkach.

3. Na podstawie zebranych danych (rys. 2 i 3) można stwierdzić, że dobre wyniki w przypadku chlorowania żużła konwertorowego stałymi chlorkami dają chlorki wapnia i magnezu w atmosferze dwutlenku siarki i tlenu. Słabsze nieco wyniki daje chlorek sodu w tej atmosferze.

4. Chlorowanie gazowym chlorem jest efektywniejsze w atmosferze redukującej.

5. Ogólnie chlorowanie lepiej zachodzi w niższych temperaturach.

6. Nie zawsze dostateczna wydajność procesu chlorowania miedzi wynika stąd, że chlorek miedziawy jest słabo rozpuszczalny w wodzie.

Ponieważ jednak żużel konwertorowy nie jest produktem odpadowym, ale jest zawracany do pieca szybowego jako topnik nie jest więc koniecznym całkowite wychlorowanie miedzi.

7. Przeprowadzone badania wstępne udowodniły, że istnieje możliwość wyodrębnienia kobaltu, niklu i miedzi na drodze chlorowania. Ustalenie jednak najbardziej optymalnych i ekonomicznych warunków prowadzenia procesu wymaga dodatkowych badań, dzięki którym przy możliwie najmniejszej ilości czynnika chlorującego i najniższej temperaturze będzie można uzyskać najwyższy stopień wychlorowania metali.

Ustalenie tych zależności będzie przedmiotem dalszych etapów prac.

LITERATURA

1. Zbornik trudov Miedzunarodnoj Konferencji II Miettakurgia miedi, nikiela i kobalta. Izdatielstwo "Miettakurgia" Moskwa 1965, s.156.
2. S.J. Fajnberg - Analiza rud i metali niezelaznych. W-wa 1956, Wydawnictwo Geologiczne, s. 352.
3. Z. Marczenko - Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków, WNT, W-wa 1968, s. 342, 390, 416.
4. W.S. Sorokina, J.D. Reznik - Cwiel i Metakły, nr 8, 1969.

ИССЛЕДОВАНИЯ НАД ПРЕВРАЩЕНИЕМ В ХЛОРИДЫ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ КОНВЕРТОРНОГО ШЛАКА

Резюме

Исследования касались возможности превращения в хлориды кобальта, никеля и меди, содержащихся в конверторном шлаке. Проведены вводные испытания хлорирующего обжига твердыми хлорирующими веществами в разных атмосферах. Исследованиями доказана возможность извлечения металлов из конверторного шлака переводом их в хлориды.

RESEARCHES ON TRANSFORMATION OF SOME METALS FROM CONVERTER'S SLAG INTO CHLORIDES

Summary

This researches have shown the possibility of recovery of metals from converter's slag by transformation them into chlorides.

Researches regarded possibility of transformation into chlorides cobalt, nickel and copper compounds contained in the converter's slag.

Preliminary tests were performed of chloridizing roasting of slag by use of solid chlorinating agents and gaseous chlorine in different atmospheres.