ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1976

Seria: Hutnictwo z. 8 Nr kol. 485

Jerzy Szymański, Barbara Mill, Danuta Baron-Hanke
Instytut Metalurgii

BADANIA NAD PROCESEM CHLOROWANIA NIEKTÓRYCH SKŁADNIKÓW ŻUŻLA KONWERTOROWEGO

Streszczenie. Przeprowadzono próby chlorowania czystych związków kobaltu, niklu i miedzi, występujących w żużlu konwertorowym, przy użyciu stałych czynników chlorujących w różnych atmosferach. Na podstawie wyników tych badań wytypowano optymalny czynnik chlorujący, a także określono optymalną temperaturę procesu chlorowania żużla konwertorowego.

Żużel konwertorowy miedziowy obecnie jest w całości zawracany do pieca szybowego, gdzie służy między innymi jako topnik. Duże zapotrzebowanie na kobalt oraz brak występowania surowców kobaltonośnych w Polsce stwarza konieczność odzysku tego metalu z produktów odpadowych procesów hutniczych, w których jest on metalem towarzyszącym. Takim produktem jest również żużel konwertorowy.

Opracowano już szereg metod wydzielenia kobaltu z żużla konwertorowego, z których najważniejsze to: przetop żużla na stop przez redukcję koksikiem oraz na kamień przy dodatku gipsu, pirytu, względnie wymywanie żużla kamieniem uzyskanym z przetopu rudnego.

W ostatnich latach dał się zauważyć wzrost zainteresowania procesem chlorowania jako metodą odzysku metali nieżelaznych i rzadkich. Zaleta metod chlorowania w porównaniu z innymi, dotychczas stosowanymi sposobami wydzielenia poszczególnych składników z wieloskładnikowych mieszanin i związków chemicznych jakimi są rudy, koncentraty, szlamy, żużle itp., wynika z możliwości osiągnięcia dużej selektywności rozdziału chlorków, wykorzystując ich własności fizykochemiczne.

Badania nasze dotyczą odzysku drogą chlorowania niektórych cennych pierwiastków zawartych w żużlu konwertorowym.

W pierwszym etapie pracy zajęto się przeprowadzeniem prób chlorowania czystych związków interesujących nas metali przy użyciu następujących czynników chlorujących: $NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, NH_4Cl stały i roztwór NH_4Cl, w atmosferze powietrza oraz w atmosferze SO_2+O_2 a także $MgCl_2$, $CaCl_2$ i $NaCl$ z dodatkiem węgla jako reduktora. Przeprowadzono również próby chlorowania gazowym Cl_2 w obecności i bez reduktora.

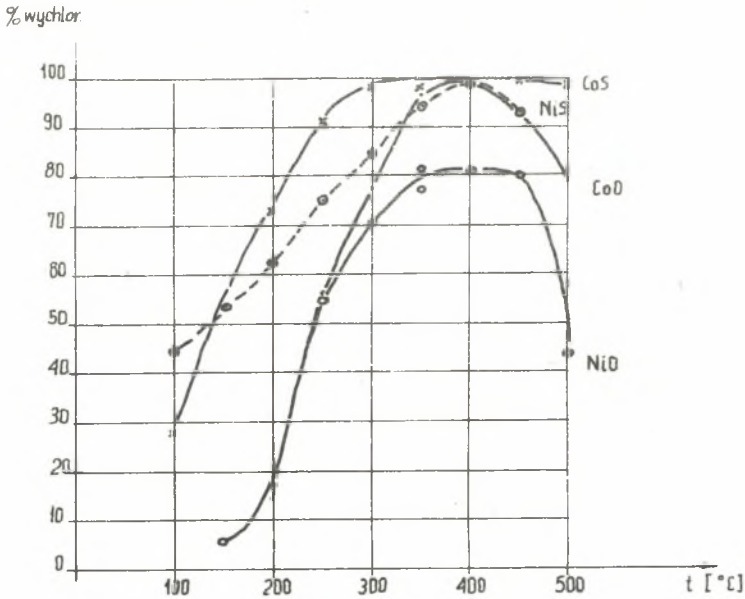
W celu określenia składu fazowego żużla wykonano fazową analizę rentgenowską, mikroskopową oraz mikroanalizę rentgenowską. Wyniki tej analizy

wskazują na istnienie w żużlu charakterystycznych połączeń tlenkowych żelaza, tlenkowych i siarczkowych miedzi na tle podstawowej dla żużla belkowej struktury fajalitu.
W fajalicie równomiernie rozproszone są krzemiany wapnia i magnezu, a także związki kobaltu, cynku ołowiu i wanadu.
Stwierdzono że kobalt nie występuje w żużlu w postaci oddzielnej fazy.

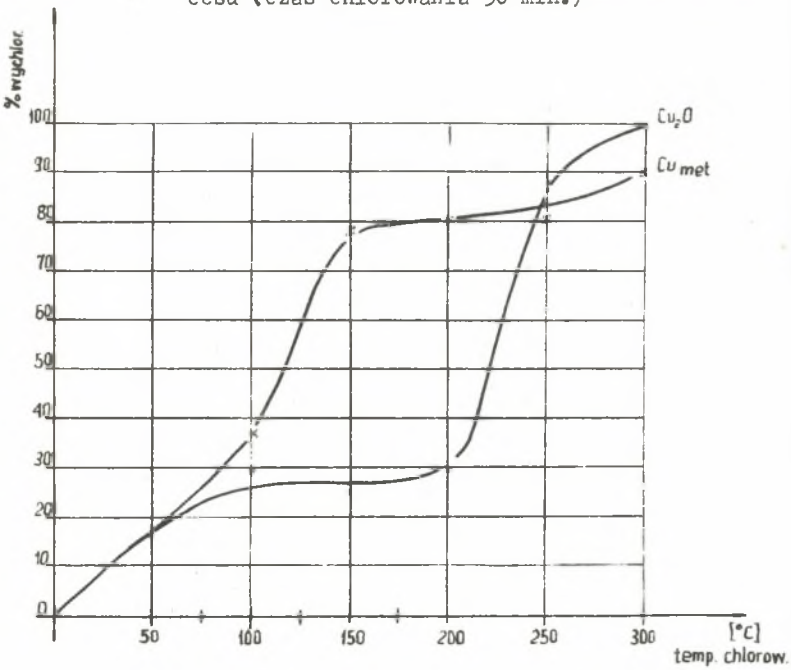
W celu określenia związku, w jakim występuje kobalt w żużlu konwertorowym, wykonano dwie serie prób: w pierwszej przebadano zależność stopnia przeprowadzenia w chlorek kobaltu z próbki czystego tlenku kobaltu od czasu prażenia, w drugiej ustalono zależność stopnia wychlorowania kobaltu z próbki żużla konwertorowego od czasu prażenia. Charakter obu zależności był identyczny.

Na tej podstawie wyciągnięto wniosek, że kobalt w żużlu występuje w postaci tlenkowej lub w postaci zachowującej się podczas chlorowania jak postać tlenkowa.
Dlatego też do chlorowania użyto następujących związków: CoO, CoS, NiO, NiS, Cu_{met}, Cu_2O.
Próby ługowania czystych związków w roztworze NH_4Cl miały na celu określenie możliwości chlorowania tych metali z równoczesnym przeprowadzeniem ich do roztworu. Wykonano szereg prób w zależności od stężenia roztworu NH_4Cl, a także od czasu i temperatury prowadzenia procesu. Ługowania te wykazały bardzo duży stopień wychlorowania Cu_{met} i Cu_2O w roztworze NH_4Cl na zimno i na gorąco. W temperaturze pokojowej Cu_2O chloruje się całkowicie w czasie 90-210 minut, zależnie od stężenia NH_4Cl, a w temperaturze 100°C - w czasie 2-3 minut.
Pozostałe związki chlorują się w mniejszym stopniu.
Chlorowanie czystych związków chemicznych w atmosferze powietrza wykazało że $MgCl_2$ i NaCl nie chlorują tlenków kobaltu i niklu w ogóle, zaś $CaCl_2$ tylko w nieznacznym stopniu. Inne chlorki: $FeCl_2$, $FeCl_3$ i NH_4Cl chlorują tlenki i siarczki kobaltu i niklu dobrze w niskich temperaturach (300-400°C dla NH_4Cl i 200-300°C dla $FeCl_3$), przy czym najlepsze wyniki uzyskuje się dla chlorowania za pomocą NH_4Cl (prawie 100% wychlorowania) (rys. 1).

Z wykresu wynika, że możliwe jest osiągnięcie 100% wychlorowania CoO, CoS i NiS w temperaturze 350°C, przy czym najlepiej chloruje się siarczek kobaltu, gdyż osiąga on stopień wychlorowania bliski 100% już w temperaturze 250°C przy czasie chlorowania 30 minut. Ogólnie stwierdzono, że siarczki tych metali chlorują się lepiej niż tlenki. Najgorzej chloruje się tlenek niklu, osiągając w warunkach eksperymentu maksymalnie 81,8% wychlorowania w temperaturze 350°C. Przez zwiększenie czasu chlorowania do godziny można zwiększyć stopień wychlorowania do 91,9%.
Począwszy od temperatury 400-450°C zauważa się gwałtowny spadek stopnia wychlorowania, co należy tłumaczyć szybkim rozkładem NH_4Cl i krótszym czasem kontaktu NH_4Cl z substancją podlegającą chlorowaniu.
Tak więc najkorzystniejszą temperaturą chlorowania wspólną dla wszystkich wyżej wymienionych substancji jest temperatura 350°C. Próby chlorowania



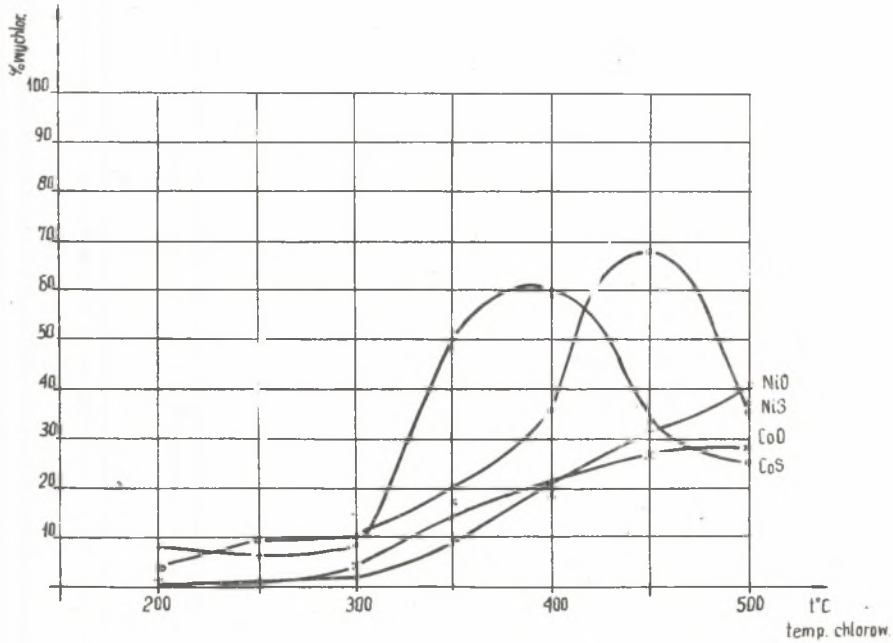
Rys. 1. Zależność stopnia wychlorowania siarczków i tlenków kobaltu i niklu za pomocą NH_4Cl w atmosferze powietrza od temperatury prowadzenia procesu (czas chlorowania 30 min.)



Rys. 2. Zależność stopnia wychlorowania Cumet. i Cu_2O za pomocą NH_4Cl od temperatury (czas chlorowania 30 min.)

Cumet. i Cu_2O przy pomocy NH_4Cl wykazały, że obie te substancje w temperaturze 250-300°C chlorują się bardzo dobrze w atmosferze powietrza i stopień wychlorowania jest rzędu 90-100% (rys. 2). W zakresie temperatur 100-200°C zauważa się różnicę w wydajności procesu chlorowania. Miedź metaliczna chloruje się w wysokim stopniu (średnio 80%) natomiast Cu_2O tylko w około 27%.

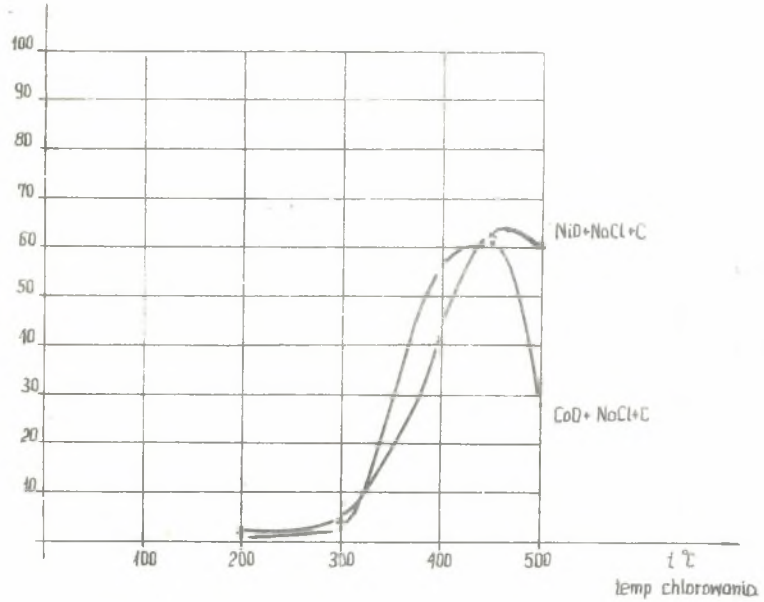
Tak w niskich (100°C) jak i w wysokich (250°C) temperaturach proces chlorowania obu substancji przebiega praktycznie jednakowo. Chlorowanie czystych tlenków kobaltu i niklu solami w atmosferze SO_2+O_2 z dodatkiem i bez reduktora wykazało, że $CaCl_2$ i $MgCl_2$ chlorują w bardzo niewielkim stopniu. Lepsze wyniki daje chlorowanie za pomocą NaCl (rys. 3 i 4).



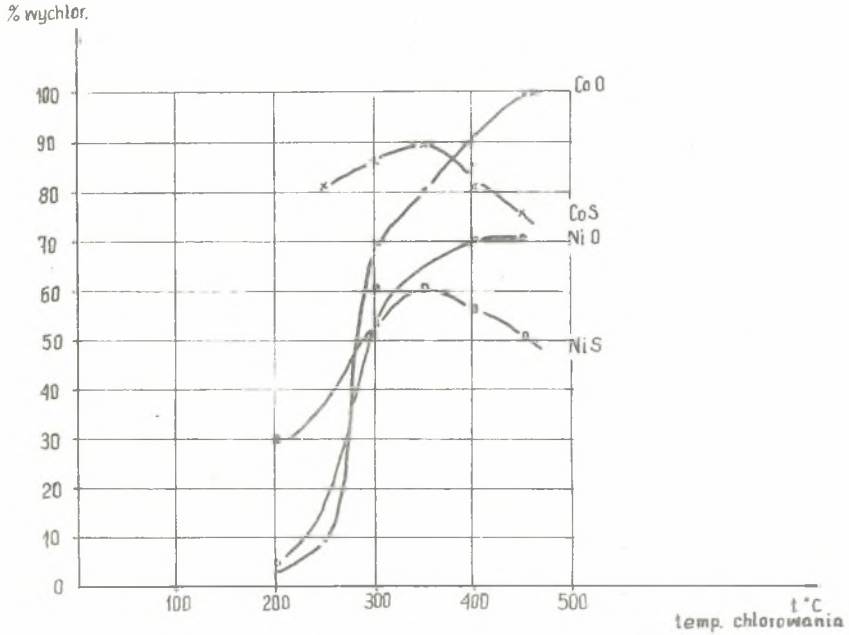
Rys. 3. Zależność stopnia wychlorowania siarczków i tlenków kobaltu i niklu za pomocą NaCl w atmosferze SO_2+O_2 od temperatury prowadzenia procesu

Kształt krzywych chlorowania jest różny dla tlenków i siarczków kobaltu i niklu. W przypadku tlenków chlorowanie praktycznie zaczyna się dopiero w temperaturze 300°C i ze wzrostem temperatury stopień wychlorowania rośnie, osiągając w temperaturze 500°C wartości 28,1% dla CoO, i 40,4% dla NiO. W przypadku siarczków krzywa chlorowania przechodzi przez maksimum, które wynosi:

dla CoS - 60,8% w 400°C
dla NiS - 68,2% w 450°C.



Rys. 4. Zależność stopnia wychlorowania tlenków kobaltu i niklu za pomocą NaCl i NaCl + C od temperatury prowadzenia procesu



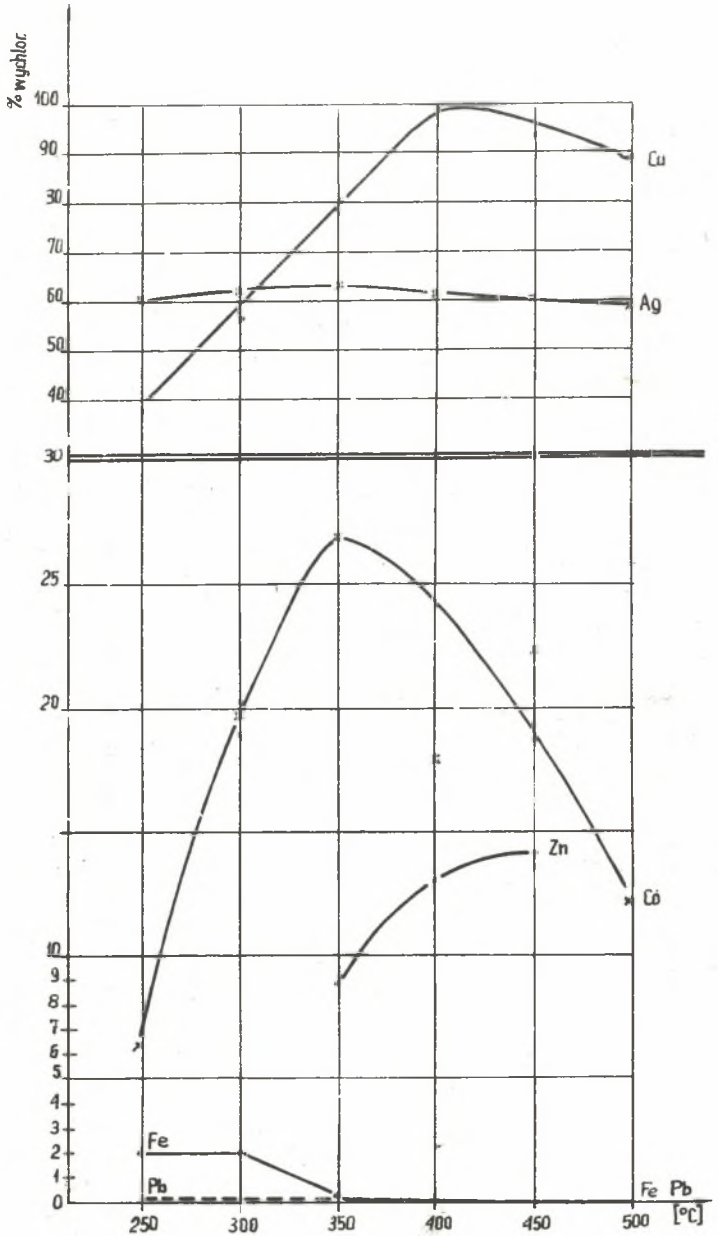
Rys. 5. Zależność stopnia wychlorowania tlenków i siarczków kobaltu i niklu za pomocą NH_4Cl od temperatury prowadzenia procesu (atmosfera SO_2+O_2)

Tak więc siarczki niklu i kobaltu chloruja się lepiej niż tlenki tych metali. Dodatek węgla jako reduktora zmienia kształt krzywej dla procesu chlorowania tlenków, przyspieszając go i upodabniając do chlorowania siarczków bez dodatku węgla.
Chlorowanie tlenków i siarczków kobaltu i niklu w atmosferze $SO_2 + O_2$ za pomocą NH_4Cl dało bardzo dobre rezultaty (rys. 5). Maksymalny stopień wychlorowania dla obu siarczków przypada w temperaturze 350°C i wynosi (po czasie chlorowania 30 minut): dla CoS - 89,3%, dla NiS - 56,2%.
Stopień wychlorowania tlenków wzrasta wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu i wynosi w 450°C:

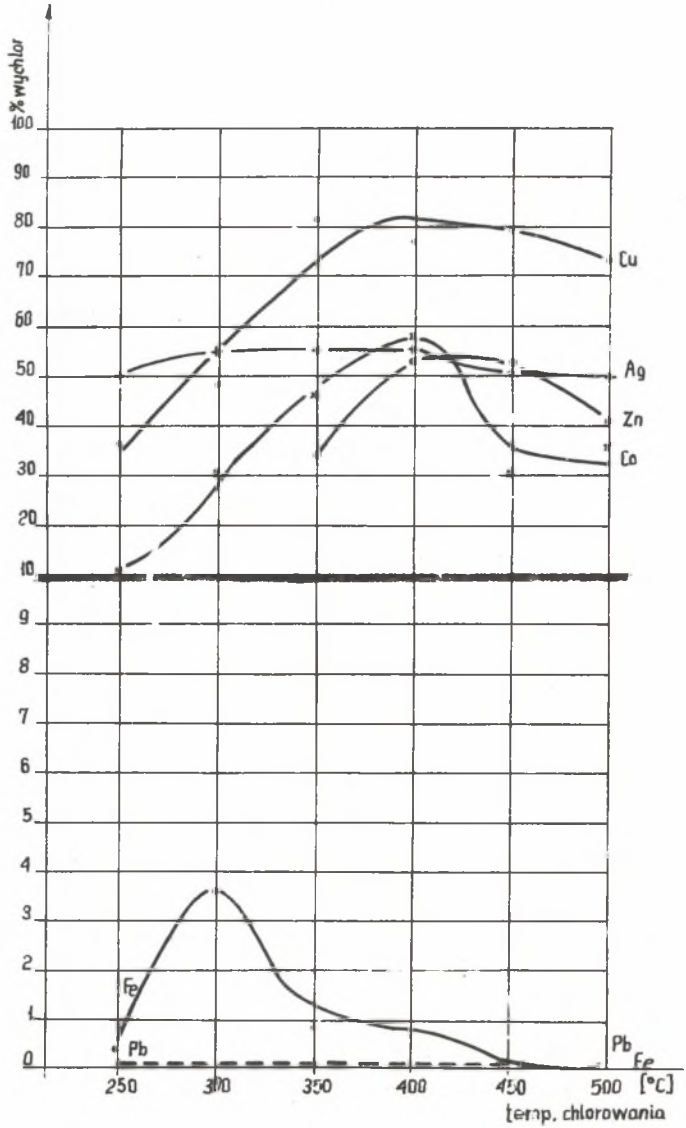
dla CoO - 100%
dla NiO - 70,9%.

Chlorowanie tlenków i siarczków Co i Ni gazowym chlorem z dużą szybkością przebiega dopiero powyżej 600°C, a więc powyżej temperatury prażenia chlorującego. Nie ma więc dla nas praktycznie większego znaczenia.

W drugim etapie pracy przeprowadzono próby chlorowania żużla konwertorowego najlepszym czynnikiem chlorującym - chlorkiem amonu. Systematyczne próby chlorowania żużla przeprowadzono z zawartością 20 i 30% NH_4Cl w stosunku do masy żużla.
Celem eksperymentu było określenie zachowania się podstawowych składników żużla, jak: kobalt, miedź, żelazo oraz cynk, ołów i srebro. Ze względu na niską zawartość niklu w żużlu (0,07%) analiz chemicznych na ten pierwiastek nie wykonywano.
Chlorowanie przeprowadzano w zakresie temperatur 250-300°C w czasie jednej godziny (rys. 6 i 7).
Zarówno dla 20 jak i dla 30% NH_4Cl w stosunku do próbki żużla krzywe zależności stopnia wychlorowania od temperatury mają podobny charakter. Maksymalny stopień wychlorowania dla miedzi leży w zakresie temperatur 350--450°C. Dla kobaltu chlorowanie przebiega również w tym zakresie temperatur.
Dla 20% NH_4Cl - w temperaturze 350% - uzysk kobaltu wynosi 26,9%,
dla 30% NH_4Cl - w 400°C - 58,0%.
Żelazo chloruje się bardzo dobrze, a ponieważ chlorki żelazawy i żelazowy są bardzo lotne, otrzymanych wyników nie należy rozpatrywać pod kątem stopnia wychlorowania żelaza, a tylko jako wartości orientacyjne, mówiące o ilości żelaza wychlorowanego, która nie zdążyła w czasie prażenia ulotnić się i która będzie znajdowała się w roztworze wodnym po wyługowaniu żużla po chlorowaniu.
Cynk również chloruje się w danym zakresie temperatur.
Przy 20% NH_4Cl w zakresie temperatur 350-450°C chloruje się 8,3 - 14,1% cynku, natomiast przy 30% czynnika chlorującego w tym samym zakresie temperatur chloruje się juz 34,0 - 53,4% cynku. Ołów zawarty w żużlu chloruje się bardzo słabo.



Rys. 6. Zależność stopnia wychlorowania Cu, Ag, Co, Zn, Fe i Pb z żużla za pomocą 20% NH_4Cl od temperatury prowadzenia procesu (czas chlorowania - 1 godz. atmosfera powietrza)



Rys. 7. Zależność stopnia wychlorowania Cu, Ag, Zn, Co, Fe i Pb z żużla za pomocą 30% NH_4Cl od temperatury prowadzenia procesu (czas chlorowania 1 godz. - atmosfera powietrza)

Srebro zarówno przy użyciu 20% jak i 30% NH_4Cl chloruje się bardzo dobrze i praktycznie jednakowo. Niezależnie od temperatury chlorowania stopień przeprowadzenia srebra w chlorek wynosi 50-60%.
Przytoczone tutaj wyniki osiągnięto po czasie chlorowania równym 1 godzinie. Należy przypuszczać, że wydłużenie czasu chlorowania pozwoli na uzyskanie jeszcze lepszych rezultatów.

Otrzymane wyniki pozwalają sądzić o możliwości zastosowania tej metody dla odzysku cennych metali z żużla konwertorowego. Konieczne jest jednak przeprowadzenie dalszych badań w skali laboratoryjnej, a następnie w skali półtechnicznej. Badania te będą przeprowadzone w dalszych etapach pracy

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ХЛОРИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ КОМПОНЕНТОВ КОНВЕРТОРНОГО ШЛАКА

Р е з ю м е

Проводились опыты превращения в хлориды соединений кобальта,никеля и меди содержащихся в конверторном шлаке, твёрдыми хлоросодержавшими веществами в разных атмосферах.

На основе результатов этих исследовании определено оптимальный хлорирующий фактор, а тоже определено оптимальную тем ературу процесса хлорирования конверторного шлака.

THE STUDIES OF CHLORINATION PROCESS OF SOME COMPONENTS OF CONVERTERS SLAG

S u m m a r y

The attempts at chlorination of pure compounds of cobalt, nickel and copper contained in the converter s slag by use of solid chlorinating agents at different atmosferes have been made. On the basis of laboratory investigations the optimal chlorinating agent and the optimal temperature of chlorination process have been chosen.