

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

WSTĘPNE PRÓBY CHLOROWANIA SZLAMÓW KADMONOŚNYCH

Streszczenie. Przeprowadzono badania nad wykorzystaniem metody chlorowania do odzysku kadmu ze szlamów odpadowych z produkcji cynku. Przeprowadzono wstępne próby prażenia chlorującego szlamów stałymi czynnikami chlorującymi w atmosferze utleniającej i redukującej. Wstępne badania wykazały, że istnieje możliwość wyodrębnienia kadmu z badanych szlamów przez przeprowadzenie go w chlorek.

1. Wstęp

Rudy i koncentraty metali nieżelaznych obok metalu podstawowego zawierają pewne ilości metali towarzyszących, takich jak: kadm, kobalt, srebro metale rzadkie itp.

Z punktu widzenia poprawy wyników ekonomicznych procesu wytwarzania metali podstawowych oraz zaspokojenia potrzeb różnych dziedzin gospodarki, odzysk metali towarzyszących w nowoczesnych technologiach otrzymywania metali nieżelaznych jest zagadnieniem dość istotnym.

W niniejszej pracy skoncentrowano się nad możliwością wyodrębnienia kadmu ze szlamów odpadowych z produkcji cynku. Kadm występuje w koncentratkach cynkowych w ilości ok. 0,2-0,3%, co stanowi ok. 0,5% zawartości metalu podstawowego. Jest on również metalem towarzyszącym w rudach ożwiowych. Odzysk kadmu z ubogich koncentratów i produktów ubocznych procesu otrzymywania cynku i ożwiu jest zagadnieniem ważkim z uwagi na wzrastające zapotrzebowanie na kadm w wielu gałęziach przemysłu. Ze względu na dużą odporność kadmu na korozję powleka się nim inne metale. Znaczne ilości kadmu zużywa się do produkcji stopów łatwotopliwych i niektórych stopów żelazkowych. Do większych odbiorców kadmu należą również wytwórnie akumulatorów zasadowych. Kadm znalazł zastosowanie w technice jądrowej jako środek umożliwiający regulowanie szybkości przemian jądrowych. Poza tym kadm stosowany jest w przemyśle radiotechnicznym, elektrotechnicznym, chemicznym, ceramicznym itp.

2. Przegląd niektórych metod odzysku kadmu ze szlamów

Jedną z metod odzysku kadmu ze szlamów kadmonośnych jest metoda ciśnieniowego ługowania z dodatkiem środków utleniających, opracowana przez Dżilijewa [1]. Próby poświęcone były głównie badaniom nad ługowaniem siarczku cynku, niemniej większość wniosków odnosi się także do siarczku kadmu.

Proces prowadzono cyklicznie: najpierw siarczek danego metalu poddawano działaniu siarczanu miedzi, w wyniku czego powstawał siarczan tego metalu a siarczek miedzi wypadał z roztworu w postaci proszku.

Proces można zapisać w postaci równania:



Ponieważ cząstki siarczku miedzi mają dużą powierzchnię, a energia aktywacji reakcji utleniania siarczku miedzi do siarczanu jest niska, więc w drugim etapie ulegał on działaniu tlenu w temp. 100°C wg równania:



Powstały siarczan miedzi reagował natychmiast z siarczkiem metalu.

Inną metodą odzysku wielu metali nieżelaznych była metoda ługowania utleniającego. Podstawowe badania zostały oparte na wyodrębnieniu miedzi poprzez jej utlenianie. Metoda ta łatwo daje się zastosować również do odzysku kadmu. Czynnikiem ługującym stanowił stężony H_2SO_4 w obecności KMnO_4 jako utleniacza [2].

Siarczek kadmu tworzy z nasyconymi roztworami chlorków (sodowego bądź potasowego) łatwo rozpuszczalne sole kompleksowe. Własność tę wykorzystano do opracowania metody odzysku kadmu nazwanej ługowaniem kompleksującym [3]. Każda z wyżej opisanych metod posiadała pewne mankamenty, np.: niejednorodny charakter materiałów kadmonośnych, trudności w doborze odpowiedniej aparatury uniemożliwiający niejednokrotnie zastosowanie metody ługowania ciśnieniowego. Ze względu na zbyt wysokie koszty nie można było zastosować na szeroką skalę metody ługowania utleniającego.

3. Odzysk metali przy pomocy metody chlorowania

Wygodną i ekonomiczną metodą przeróbki ubogich surowców, koncentratów, trudnowzbogacalnych rud, a także odpadów hutniczych jest metoda chlorowania, która dzięki wykorzystaniu różnych własności fizykochemicznych chlorków umożliwia osiągnięcie wysokiego stopnia rozdziaku pierwiastków. Najczęściej stosowane czynniki chlorujące to: gazowy chlor, chlor w mieszaninie tlenku węgla (CO), dwuchlorku siarki (S_2Cl_2), węgla, tlenu lub siarki, stałe chlorki; jak chlorek sodu (NaCl), wapnia (CaCl_2), magnezu (MgCl_2) amonu (NH_4Cl); chlorki pierwiastków wielowartościowych czterochloru tytanu (TiCl_4), pięciochloru niobu (NbCl_5), czterochloru cyny (SnCl_4), pięciochloru fosforu (PCl_5) oraz organiczne połączenia chloru: fosfen (COCl_2) chlorek tionylu (SOCl_2) [4].

Wybór czynnika chlorującego uzależniony jest m.in. od temperatury procesu, ciśnienia występującego w czasie jego prowadzenia oraz rodzaju wsadu [5].

4. Badania własne

Jak już wspomniano, w niniejszej pracy skoncentrowano się nad możliwością zastosowania metody prażenia chlorującego do odzysku kadmu ze szlamów kadmonośnych. Jako czynniki chlorujące stosowano NaCl, CaCl₂ i NH₄Cl w atmosferze tlenu bez węgla i z jego dodatkiem. Proces prażenia chlorującego przeprowadzany był w zakresie temperatur: 473-673^oK dla NH₄Cl, a dla NaCl i CaCl₂ - 573-773^oK w czasie 1-3 godz.

Badano wpływ temperatury, czasu chlorowania oraz dodatku reduktora na stopień wyodrębnienia kadmu.

Obserwowano również zachowanie się podczas chlorowania jeszcze dwóch metali cynku i ołowiu ze względu na ich duży udział procentowy w szlamie.

Analiza szlamu wykazała:

1,16% Cd
1,80% Zn
66,88% Pb
0,0028% Sn
0,51% Fe
0,54% CaO
0,56% Al₂O₃
0,82% SiO₂
9,64% S.
0,70% As.

Przeprowadzono także analizę fazową połączeń kadmu w szlamie, która wykazała obecność:

99,0889% siarczku kadmu
0,105% tlenku kadmu
0,006% siarcznanu kadmu.

Stosunek wagowy czynnika chlorującego do szlamu wynosił 1:1, a w przypadku atmosfery redukcyjnej obok chlorku dodawano ponadto do próbki węgla w ilości 10% w stosunku do masy szlamu.

Po skończonym procesie chlorowania prażonkę poddawano żugowaniu wodą celem przeprowadzenia chlorków interesujących nas metali do roztworu. Żugowanie prowadzono w czasie 15 min. w temp. ok. 363^oK.

Stosunek fazy ciekłej do fazy stałej wynosił 5:1.

Po skończonym procesie żugowania przeprowadzano analizę polarograficzną na zawartość Cd, Zn i Pb [6], [7]. Otrzymane wyniki analiz zestawiono w tab. 1, 2, 3.

Tablica 1

Procentowe wydajności wychlorowania związków Cd, Zn i Pb ze szlamów kadmonośnych przy użyciu NaCl w atmosferze utleniającej i redukującej

| Czas chłorowania | Rodzaj pierwiastka | Atmosfera utleniająca | | | Atmosfera redukcyjna | | |
|------------------|--------------------|-----------------------|-------|-------|----------------------|--------|--------|
| | | 573°K | 673°K | 773°K | 573°K | 673°K | 773°K |
| 1 h | Cd | 25,2% | 35,1% | 71,0% | 27,2% | 44,5% | 73,2% |
| | Zn | 10,70 | 11,50 | 12,0% | 10,90% | 11,70% | 13,50% |
| | Pb | 2,50 | 2,96 | 3,52 | 2,60 | 3,50 | 4,0 |
| 2 h | Cd | 38,1 | 54,6 | 71,4 | 50,2 | 66,2 | 75,3 |
| | Zn | 11,10 | 11,90 | 13,30 | 11,50 | 12,20 | 13,70 |
| | Pb | 2,60 | 3,0 | 3,50 | 2,72 | 3,26 | 4,35 |
| 3 h | Cd | 59,5 | 68,1 | 77,9 | 67,5 | 75,1 | 81,6 |
| | Zn | 12,50 | 13,0 | 14,50 | 12,90 | 13,50 | 14,90 |
| | Pb | 2,70 | 3,90 | 3,95 | 2,96 | 4,17 | 4,38 |

Tablica 2

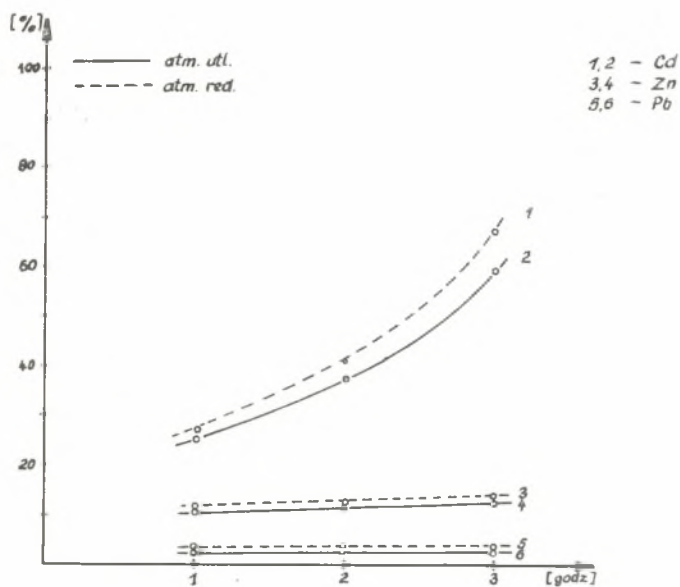
Procentowe wydajności wychlorowania związków Cd, Zn i Pb ze szlamów kadmonośnych przy użyciu CaCl₂ w atmosferze utleniającej i redukującej

| Czas chłorowania | Rodzaj pierwiastka | Atmosfera utleniająca | | | Atmosfera redukująca | | |
|------------------|--------------------|-----------------------|-------|-------|----------------------|-------|-------|
| | | 573% | 673% | 773% | 573% | 673% | 773% |
| 1 h | Cd | 22,0% | 29,0% | 70,1% | 24,1% | 35,2% | 71,3% |
| | Zn | 9,22 | 9,5 | 12,4 | 10,1 | 12,4 | 12,42 |
| | Pb | 3,4 | 3,9 | 4,05 | 3,96 | 4,0 | 4,7 |
| 2 h | Cd | 26,3 | 55,1 | 70,5 | 29,2 | 58,3 | 72,1 |
| | Zn | 11,9 | 12,04 | 14,45 | 12,06 | 12,6 | 14,58 |
| | Pb | 4,1 | 4,43 | 4,5 | 4,22 | 4,56 | 4,84 |
| 3 h | Cd | 39,5 | 58,1 | 72,8 | 43,2 | 61,2 | 74,1 |
| | Zn | 12,77 | 12,85 | 14,6 | 12,8 | 13,6 | 14,73 |
| | Pb | 4,66 | 4,68 | 4,72 | 4,9 | 5,03 | 5,17 |

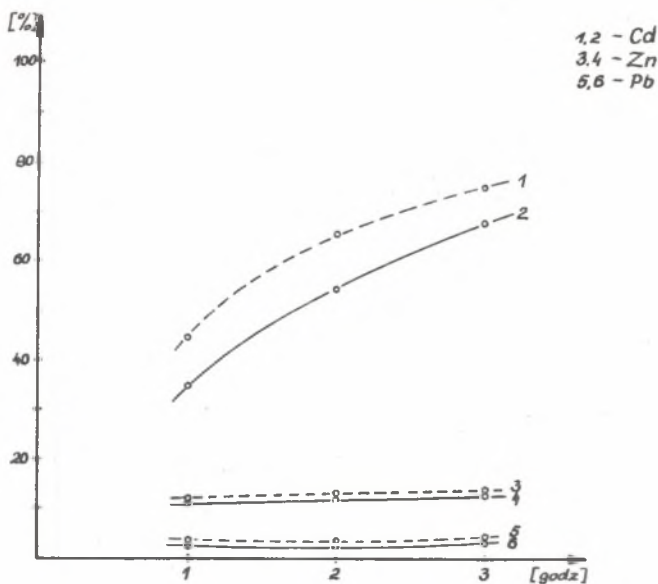
Tablica 3

Procentowe wydajności wychlorowania związków Cd, Zn i Pb ze szlamów kadmonośnych przy użyciu NH_4Cl w atmosferze utleniającej i redukującej

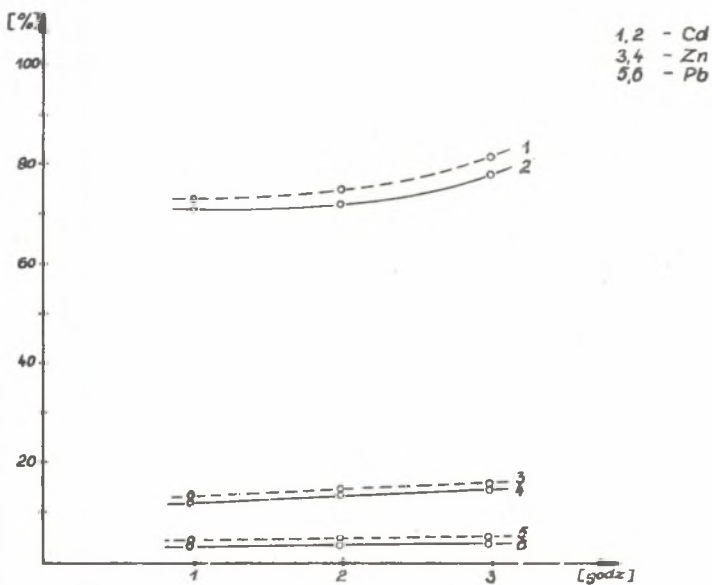
| Czas chlorowania | Rodzaj pierwiastka | Atmosfera utleniająca | | | Atmosfera redukcyjna | | |
|------------------|--------------------|-----------------------|--------|-------|----------------------|-------|-------|
| | | 473°K | 573°K | 673°K | 473°K | 573°K | 673°K |
| 1 h | Cd | 48,60% | 83,92% | 81,7% | 53,5% | 89,2% | 85,5% |
| | Zn | 11,7 | 14,7 | 11,2 | 12,04 | 14,82 | 11,84 |
| | Pb | 1,16 | 1,3 | 1,12 | 11,4 | 14,9 | 11,2 |
| 2 h | Cd | 70,3 | 84,03 | 82,1 | 84,5 | 91,4 | 87,3 |
| | Zn | 14,70 | 16,60 | 12,4 | 14,8 | 21,5 | 12,6 |
| | Pb | 1,20 | 1,35 | 1,15 | 11,8 | 18,2 | 11,3 |
| 3 h | Cd | 83,40 | 98,20 | 82,60 | 84,9 | 99,2 | 88,2 |
| | Zn | 15,2 | 17,10 | 13,7 | 15,8 | 22,8 | 14,1 |
| | Pb | 1,25 | 1,38 | 1,2 | 14,6 | 22,1 | 13,7 |



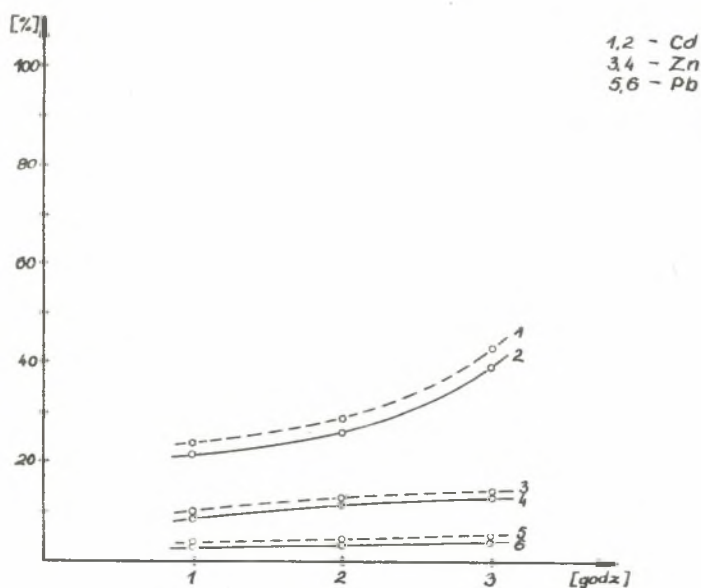
Rys. 1. Wpływ czasu prażenia na stopień wychlorowania związków Cd, Zn i Pb ze szlamów przy pomocy NaCl w temp. 573°K



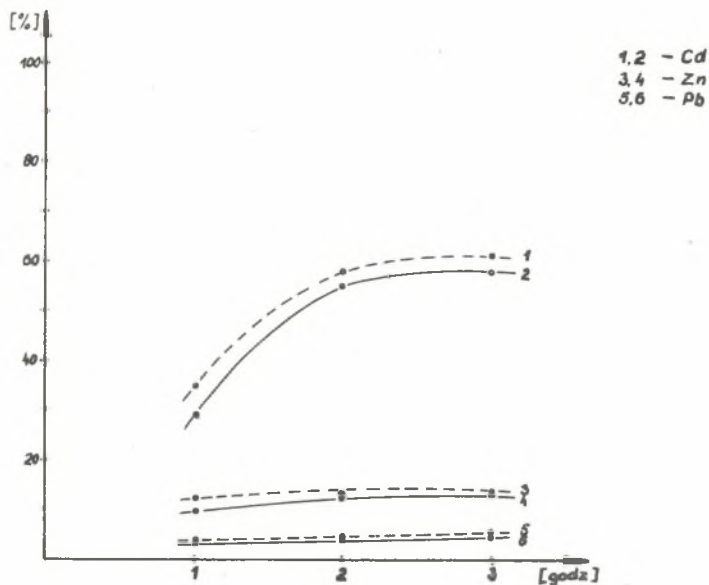
Rys. 2. Wpływ czasu prażenia na stopień wychlorowania związków Cd, Zn i Pb ze szlamów przy pomocy NaCl w temp. 673°K



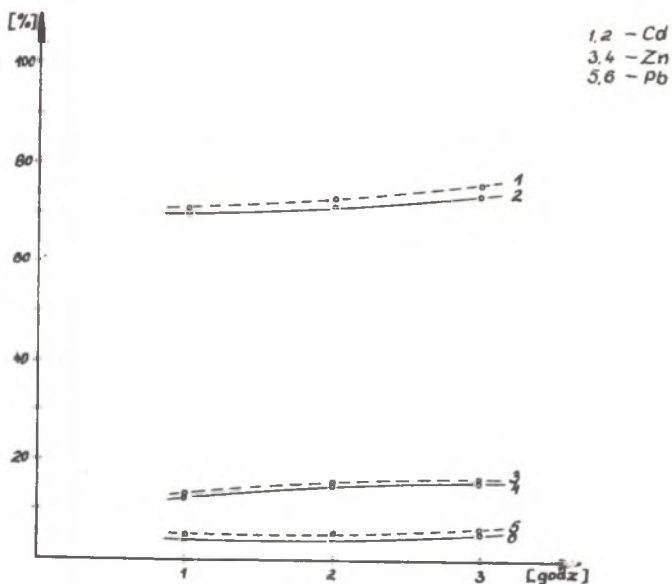
Rys. 3. Wpływ czasu prażenia na stopień wychlorowania związków Cd, Zn i Pb ze szlamów przy pomocy NaCl w temp. 773°K



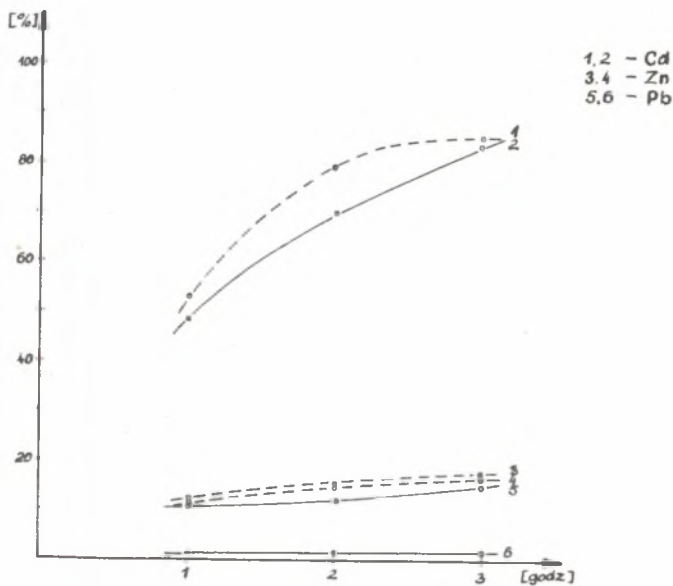
Rys. 4. Wpływ czasu prażenia na stopień wychlorowania związków Cd, Zn i Pb ze szlamów przy pomocy CaCl_2 w temp. 573°K



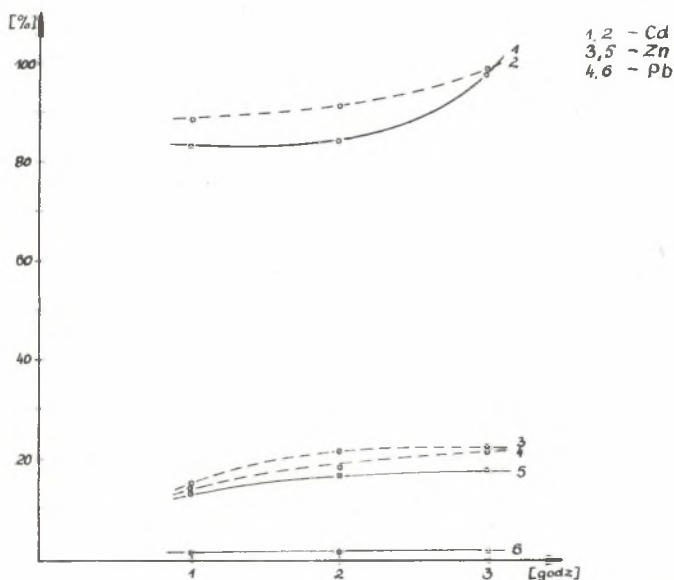
Rys. 5. Wpływ czasu prażenia na stopień wychlorowania związków Cd, Zn i Pb ze szlamów przy pomocy CaCl_2 w temp. 673°K



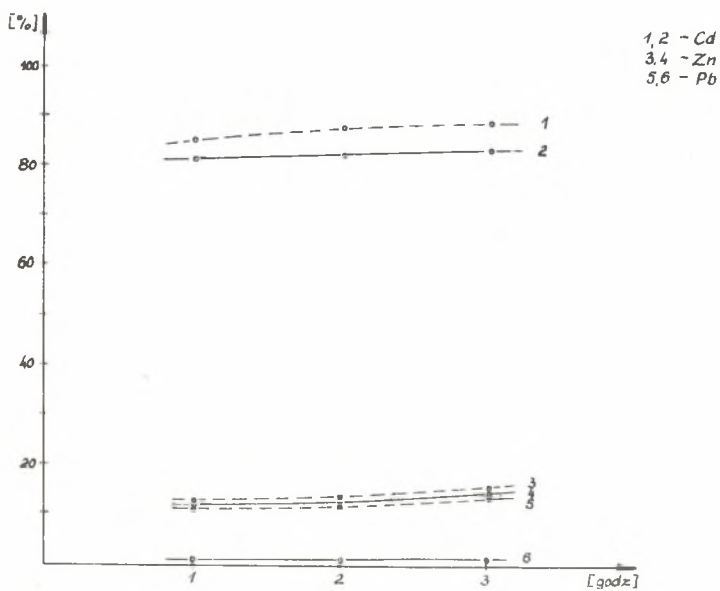
Rys. 6. Wpływ czasu prażenia na stopień wychlorowania związków Cd, Zn i Pb ze szlamów przy pomocy CaCl_2 w temp. 773°K



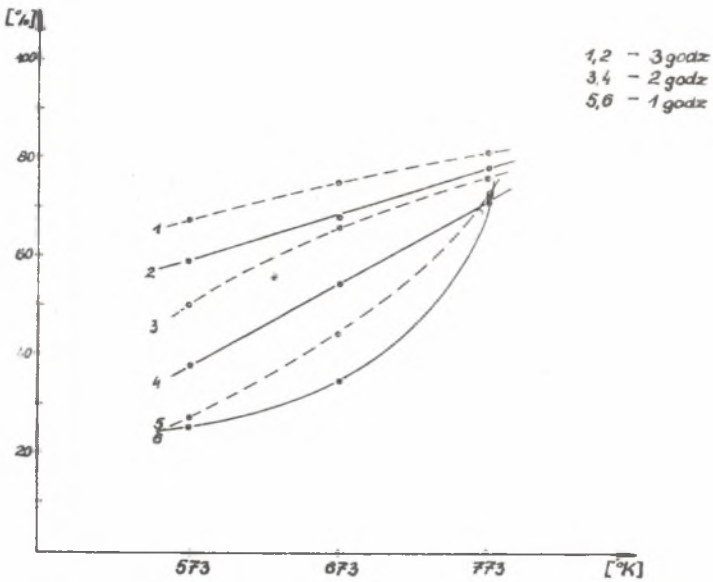
Rys. 7. Wpływ czasu prażenia na stopień wychlorowania związków Cd, Zn i Pb ze szlamów przy pomocy NH_4Cl w temp. 473°K



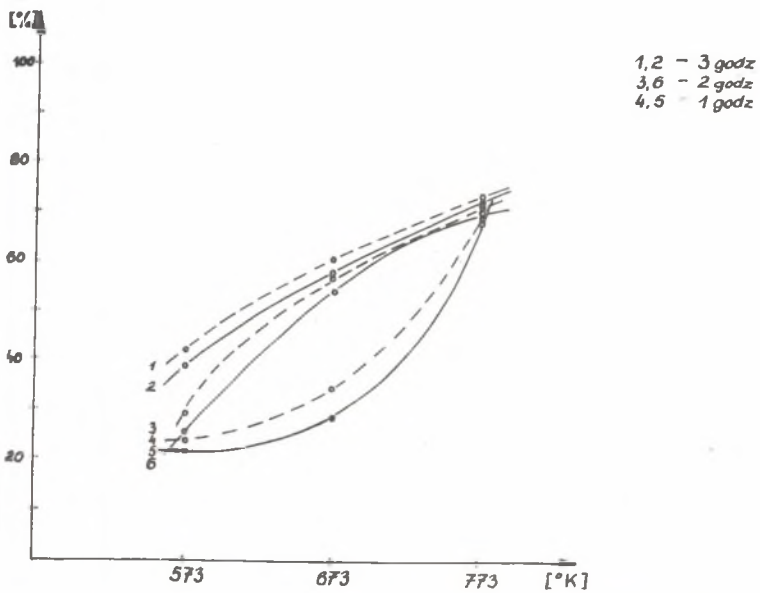
Rys. 8. Wpływ czasu prażenia na stopień wychlorowania związków Cd, Zn i Pb ze szlamów przy pomocy NH_4Cl w 573°K



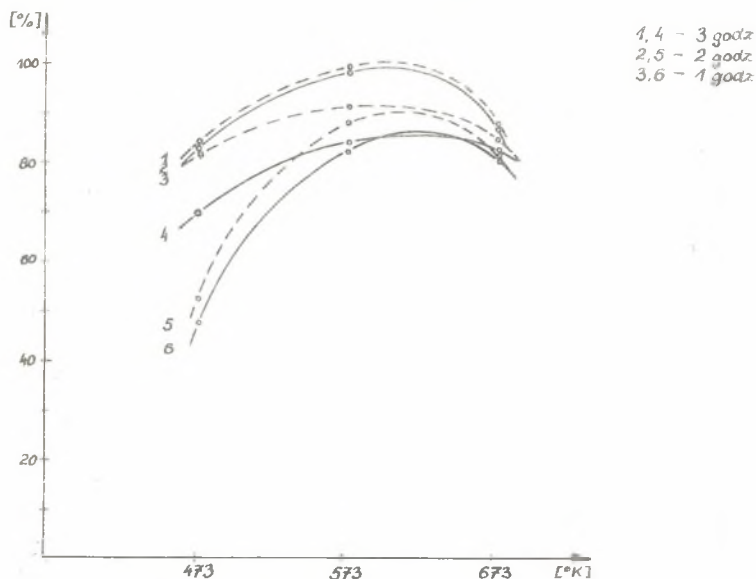
Rys. 9. Wpływ czasu prażenia na stopień wychlorowania związków Cd, Zn i Pb ze szlamów przy pomocy NH_4Cl w temp. 673°K



Rys. 10. Wpływ temperatury na stopień wychlorowania związków Cd, Zn i Pb ze szlamów przy pomocy NaCl



Rys. 11. Wpływ temperatury na stopień wychlorowania związków Cd, Zn i Pb ze szlamów przy pomocy CaCl₂



Rys. 12. Wpływ temperatury na stopień wychlorowania związków Cd, Zn i Pb ze szlamów przy pomocy NH_4Cl

5. Omówienie wyników

Z tabl. 1, 2, 3 i rys. 1-9 wynika, że przebieg procesu wychlorowania połączeń kadmu przebiega nieco inaczej przy użyciu NaCl i CaCl_2 niż NH_4Cl

Dla chlorków sodu i wapnia: jako czynników chlorujących

1. Wychlorowanie związku kadmu wzrasta ze wzrostem temperatury i to bez względu na czas trwania procesu (rys. 10 i 11).
2. Maksymalny stopień wychlorowania związku kadmu uzyskano w temp. 773°K po 3 godz. pomiaru.
3. Dla CaCl_2 w temp. 773°K czas chlorowania już w niewielkim stopniu wpływa na podniesienie stopnia przeprowadzenia kadmu w chlorek i to zarówno w atmosferze utleniającej jak i redukcyjnej.
4. Przez dodanie reduktora uzyskano podwyższenie stopnia wychlorowania kadmu.

W przypadku stosowania chlorku amonu jako czynnika chlorującego

1. Znaczny stopień przeprowadzenia kadmu w chlorek uzyskuje się już w temp. 473°K .
2. Najwyższy stopień wychlorowania kadmu przy pomocy NH_4Cl uzyskano w temperaturze 573°K . Powyżej tej temperatury wydajność procesu spadała z powodu sublimacji NH_4Cl (rys. 12).
3. Połączenia cynku, a w szczególności ołowiu, występujące w badanym szlamie w całym rozpatrywanym zakresie temperatur tylko w niewielkim stop-

niu ulegały schlorowaniu. Jednocześnie kadm łatwo dawał przeprowadzić się w chlorek.

6. Wnioski

1. Proces prażenia chlorującego jest procesem umożliwiającym wyodrębnienie kadmu ze szlamów kadmonośnych.
2. Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów stwierdzono, że w badanym zakresie temperaturowym i czasowym dla analizowanego szlamu optymalną atmosferą jest atmosfera redukcyjna, a warunki chlorowania są następujące:
 - a) Przy pomocy NaCl: temp. 773°K
czas 3 h
uzysk 81,6%
 - b) Przy pomocy CaCl₂: temp. 773°K
czas 3 h
uzysk 74,1%
 - c) Przy pomocy NH₄Cl: temp. 573°K
czas 3 h
uzysk 99,2%
3. Dodatek reduktora podwyższa uzysk chlorowania, co świadczy o obecności w szlamie niewielkich ilości połączeń tlenkowych kadmu, cynku i ołowiu.
4. Ze względu na to, że spośród występujących w szlamie metali jedynie kadm łatwo ulega procesowi chlorowania, natomiast połączenia innych metali tylko w bardzo nieznacznym stopniu przechodzą w chlorki, metoda prażenia chlorującego pozwala na wyodrębnienie ze szlamów kadmu przy znacznej eliminacji pozostałych metali.
Ponieważ metoda chlorowania w przypadku badanych szlamów wykazuje charakter selektywny, ma ona duże znaczenie praktyczne dla odzysku kadmu.

LITERATURA

- [1] Дзлийев J.: Metalurgija kadmija, Moskwa 1962.
- [2] Prater I.D., Queneare P.B., Hudson T.J.: The sulfation of Copper-Iron Sulfides with Concentrated Sulfuric Acid J. of Metals 1970 nr 12 s. 23-27.
- [3] Sprawozdanie nad odzyskiem kadmu - opracowanie własne HCM (nie publikowane).
- [4] Morozow I.S.: Primenenije chlora w metallurgii redkich i cwetnych metallow, Moskwa 1966.
- [5] Serger W.W., Gablickij N.W., Kiselow W.P.: Metalurgia titana, Moskwa 1964.
- [6] Norma Zakł. ZN-71/MPC-MN-02832.
- [7] Glotko E.D., Cejnriks K.A., Barkova A.A.: Metody analiza produktow predpriyatij swincowo-arkonowy promyslennosti, Moskwa 1969 I-wo Metalurgija.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХЛОРОВАНИЯ ШЛАМОВ
СОДЕРЖАЩИХ КАДМИЙ

Р е з ю м е

Проведены исследования использования метода хлорирования для извлечения кадмия из вторичного шлама полученного при производстве цинка. Проведены предварительные исследования хлорирующего обжига шламов твердыми хлоросодержащими веществами и восстановительными веществами в окисленной и восстановительной атмосфере. В проведенных исследованиях доказано, что существует возможность извлечения кадмия из шлама путём превращения его в хлорид.

PRELIMINARY TESTS OF CHLORINATION OF CADMIUM BEARING PULPS

S u m m a r y

Preliminary tests at utilizing of the method of chlorination for cadmium recovery from waste slime of zing production have been performed by use of solid chlorinating agents in oxidizing and the reducing atmospheres. The tests proved that there is a possibility of recovery of cadmium from this slime using the chlorination method.