ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1979
Seria: HUTNICTWO z. 19 Nr kol. 607

Danuta BARON, Wojciech STRONCZEK,
Stanisław WOLFF

BADANIA MOŻLIWOŚCI ZAGOSPODAROWANIA KWAŚNYCH ROZTWORÓW ODPADOWYCH Z HUTNICTWA METALI NIEŻELAZNYCH ORAZ ZGARÓW MOSIĘŻNYCH W POWIĄZANIU Z KOMPLEKSOWYM ODZYSKIEM METALI UŻYTECZNYCH

Streszczenie. W hutnictwie metali nieżelaznych powstają odpadowe kwaśne roztwory oraz zgary mosiężne. Brak ekonomicznych sposobów zagospodarowania tych materiałów pociąga za sobą straty metali i kwasów. W badaniach sprawdzono koncepcję ługowania zgarów mosiężnych kwaśnymi odpadowymi roztworami. W czasie procesu zawarty w zgarach tlenek cynku neutralizuje roztwór podczas gdy cynk metaliczny będący składnikiem mosiądzu cementuje miedź z roztworu. W pracy przeprowadzono próby cementacji miedzi z roztworu $CuSO_4$ przy pomocy cynku, żelaza i mosiądzu oraz badania procesu ługowania zgarów kwaśnymi roztworami potrawiennymi. Wyniki prób laboratoryjnych sprawdzono w skali półtechnicznej.

1. WSTĘP

W zakładach Przetwórstwa Metali Nieżelaznych przy produkcji mosiądzu powstają zgary zawierające miedź i cynk. Dotychczasowy sposób zagospodarowania tych materiałów jest mało ekonomiczny. W przemyśle metali nieżelaznych powstają jednocześnie odpadowe kwaśne roztwory np. w wytrawialniach mosiądzu oraz wydziałach elektrolizy cynku. Omawiane roztwory zawierają w swym składzie wolny kwas siarkowy bądź solny oraz metale głównie miedź i cynk. Wg dotychczasowej technologii roztworu potrawienne są unieszkodliwiane mlekiem wapiennym w celu neutralizacji i wytrąceniu wodorotlenków metali. Powstające w ten sposób odpadowe szlamy są odprowadzane na hałdy. Na hałdy odprowadzany jest również elektrolit zwrotny z elektrolizy cynku [1, 2].
W stosowanych metodach przerobu traci się bezpowrotnie wiele ton metali i kwasów.

Przytoczone dane uzasadniają konieczność podjęcia pracy nad możliwością zagospodarowania kwaśnych roztworów odpadowych i zgarów mosiężnych z jednoczesnym odzyskiem z nich metali. Problem ten powinien być rozpatrywany nie tylko ze względów ekonomicznych ale również z uwagi na ochronę środowiska. Dążąc do rozwiązania problemu wysunięto koncepcję jednoczesnego zagospodarowania zgarów mosiężnych oraz kwaśnych roztworów odpadowych, wykorzystując zawarty w zgarach ZnO do neutralizacji, a cynk do wydzielania miedzi z roztworu.

2. BADANIA PRZEBIEGU PROCESU CEMENTACJI MIEDZI Z ROZTWORU $CuSO_4$ RÓŻNYMI METALAMI

W literaturze nie spotkano się z przypadkiem prowadzenia procesu cementacji przy pomocy mosiądzów, co sugerowało celowość wykonania porównawczych prób cementacji miedzi z roztworu $CuSO_4$ przy pomocy cynku, żelaza i mosiądzu.

Próbki tych metali w kształcie sześcianów o krawędzi 1 cm wprowadzano do 100 cm^3 1-molowego roztworu siarczanu miedzi. Próbka cynku pozostawała w roztworze $CuSO_4$ w czasie 360s w temp. 298K, próbka żelaza w czasie 360s w temp. 323 K, a próbka mosiądzu przez 1800s w temp. 363 K. Dobór czasu i temperatury zależny był od intensywności przebiegu procesu.

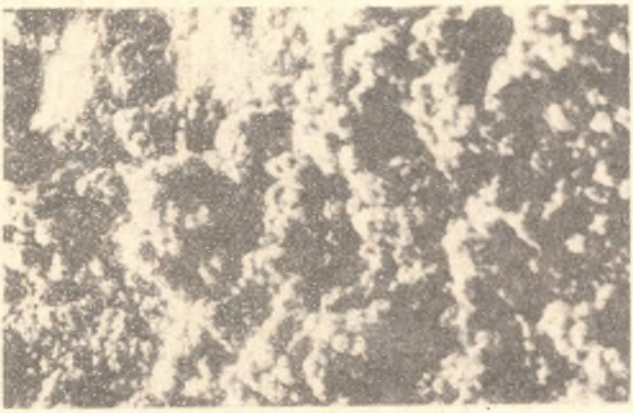
Miedź z roztworu najszybciej ulegała cementacji pod wpływem cynku, a najtrudniej pod wpływem mosiądzu.

Próbki po wyjęciu z roztworu $CuSO_4$ poddawano badaniom na mikroanalizatorze rentgenowskim firmy Joel JSM-35, sprzężonym ze spektrometrem."Osad" powstały na kształtkach cynku, żelaza i mosiądzu został jednoznacznie zidentyfikowany jako miedź, co potwierdziło możliwość prowadzenia procesu cementacji za pomocą mosiądzu [3]. Próbki po cementacji poddawano również obserwacjom na mikroskopie skanningowym firmy Joel JSM-S-1 (rys. 1a,b,c).

Na podstawie tych obserwacji stwierdzono, że proces cementacji przebiega podobnie na cynku i żelazie, natomiast w zupełnie inny sposób na mosiądzu.

Miedź wycementowana na cynku i żelazie ma charakter gąbczasty, porowaty i wykazuje słabą przyczepność. Na mosiądzu miedź osadzała się w formie kryształów i wykazywała dużą przyczepność do powierzchni metalu cementującego.

Rys. 1a. Cementacja miedzi na cynku, 300x



Rys. 1b. Cementacja miedzi na żelazie, 1000 x

Rys. 1c. Cementacja miedzi na mosiądzu, 100 x

Na podstawie powyższego można zauważyć, że im wolniej przebiega proces cementacji, tym wyeementowany metal ściślej przylega do powierzchni czynnika cementującego.

Do podobnych wniosków doszli również Nadkarni i Wodsworth, badając mechanizm procesu cementacji, którzy tłumaczyli to dłuższą drogą dyfuzji jonu do powierzchni osadzania [4].

3. LABORATORYJNE PRÓBY ŁUGOWANIA ZGARÓW MOSIĘŻNYCH KWAŚNYMI ROZTWORAMI ODPADOWYMI

Pozytywne wyniki badań nad procesem cementacji za pomocą cynku, będącego składnikiem stopowym mosiądzu, stały się podstawą do dalszych badań.

Wykonano próby ługowania zgarów mosiężnymi roztworami potrawiennymi.

Chemiczna analiza ilościowa badanych roztworów potrawiennych i zgarów mosiężnych wykazała, że ich skład jest następujący:

roztwory potrawienne: 128,5 g/dm^3 H_2SO_4
0,295 g/dm^3 Cu
52,3 g/dm^3 Zn

zgary mosiężne: 33,9% Cu
54,5% Zn.

Do badań użyto zgarów granulacji poniżej 10 mm, ponieważ w przypadku stosowania większych frakcji bardzo utrudnione było mieszanie reagującej masy. W skład zgarów mosiężnych wchodziły metaliczny cynk i miedź oraz ich tlenki.

Przebadano wpływ następujących parametrów na przebieg procesu ługowania:

temperatury w zakresie 293-363 K co 10° (przyjęto 343-353 K) oraz czasu procesu (przyjęto 570s).

Ługowanie prowadzono w temperaturze 343-353 K, dodając zgary partiami do 1 dm^3 roztworu potrawiennego.

Po wyługowaniu każdej partii zgarów pobierano 5 cm^3 roztworu, przesączano i oznaczano w nim zawartość kwasu. Wyniki zestawiono w tablicy 1. Zgary dodawano do roztworu partiami, co ułatwiało mieszanie i uchwycenie momentu neutralizacji. W wyniku przerobienia 245g zgarów otrzymano 81 g metalu.

Tablica 1

Wpływ czasu ługowania na stopień przereagowania roztworu potrawiennego i zgarów mosiężnych

Dodat. zgarów (g)	Czas ługowania (sek.)	Zawart. H_2SO_4 g/dcm
100	900	74,7
50	900	43,4
25	900	19,3
25	900	14,5
25	900	7,2
20	900	4,3
10	300	0
245	5700	

4. PRÓBY ŁUGOWANIA W SKALI PÓŁTECHNICZNEJ

Kolejny etap niniejszej pracy obejmuwał sprawdzenie dotychczasowych wyników w skali półtechnicznej. Badania wykonano w HMN - "Szopienice". W zakładzie tym zgary nie są dotychczas prawidłowo zagospodarowywane. Zgary pobrane do ługowania poddawano analizie sitowej na sitach o wielkości oczek 1 : 10 mm.

W tablicy 2 przedstawiono ilości poszczególnych frakcji, które znajdowały się w próbie 15 kg zgarów.

Tablica 2

Analiza sitowa zgarów

Lp.	Frakcja	Waga (g)	% udział
1	powyżej 10 mm	7129,0	47,53
2	8-10	669,0	4,46
3	6-8	797,0	5,31
4	4,6	1509,5	10,06
5	2-4	1369,0	9,13
6	1-2	1139,5	7,60
7	poniżej 1	2387,0	15,91
Razem		1500 0	100,0

Jak wynika z przedstawionych w tablicy 2 danych ponad połowę zgarów stanowią frakcje poniżej 10 mm, a w nich 30% to frakcja najdrobniejsza, poniżej 1 mm. Frakcja ta ma strukturę pylistą; jest to w przeważającej części utleniony cynk, łatwo roztwarzający się w H_2SO_4. Zgary te poddawano ługowaniu w elektrolicie odpadowym z elektrolizy cynku.

Do badań użyto zgarów o składzie 32,8% Cu i 55,6% Zn, Zgary te zanieczyszczone były topnikami, zanieczyszczeniami wprowadzanymi ze wsadem oraz składnikami pochodzącymi z wymurówki. Zastosowany do ługowania elektrolit odpadowy zawierał 131 g/dm^3 H_2SO_4 i 22,6 g/dm^3 cynku.

Proces prowadzono w ługowniku obrotowym o szybkości 20-25 obr./min. W wyniku procesu ługowania otrzymano metal zmieszany z nierozpuszczalnym w kwasie żużlem oraz roztwór zawierający siarczan cynku i substancje szlamiste.

W celu usunięcia z metalu zanieczyszczeń przemywano go wodą, suszono w suszarce w temperaturze 382 K. W czasie prób przerobiono łącznie 3960 kg zgarów. Zużyto do tego celu 11960 dm^3 elektrolitu zwrotnego. Otrzymano 2413 kg metalu, z którego wytopiono w piecu indukcyjnym 1560 kg mosiądzu oraz 13700 dm^3 wodnego roztworu $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ o zawartości 112,8 g/dm^3 Zn. Uzysk przetopu metalu do mosiądzu wynosił 64,65%. Skład wytopionego mosiądzu był następujący: Cu-71,31%, Zn - 28,52%, Sn - 0,05%, Fe - 0,01%, Pb - 0,01%.

Uzyskane wyniki sugerują celowość prowadzenia przerobu zgarów mosiężnych i kwaśnych roztworów odpadowych w skali przemysłowej w aspekcie odzysku metali i ochrony środowiska.

LITERATURA

[1] Michnel A., Grzesiak T., Doniec K., Szczepka K.: Praca studialna "Regeneracja kąpieli trawiennych". S-10-100 1972.

[2] Stronczak W., Wołkowski K., Korczak E.: Sprawozdanie nr 2071/76 z pracy PR-2.21.71.

[3] Bojarski Z.: Mikroanalizator rentgenowski. Wyd. "Śląsk",Katowice 1971

[4] Nadkarni R.M., Wodswerth M.E.: Trans Metallurg. Sec.A.J.M.E. 1967, 239 7.

ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ-ОТХОДОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ, А ТАКЖЕ ЛАТУННЫХ УГАРОВ В РАМКАХ КОМПЛЕКСНОЙ РЕКУПЕРАЦИИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Р е з ю м е

В промышленности цветных металлов образуются кислые растворы-отходы и латунные угары. Недостаток экономических способов использования этих материалов ведёт к потере металлов и кислот. В исследования была проверена концепция выщелачивания латунных угаров кислыми растворами-отходами. Во время этого процесса окись цинка, содержащаяся в угарах, нейтрализует раствор, а металлический цинк, являющийся компонентом латуни, цементирует медь в растворе. В работе сделаны попытки цементации меди из раствора $CuSO_4$ при помощи цинка, железа и латуни, а также исследуется процесс выщелачивания угаров кислыми отходами травления. Результаты лабораторных опытов были проверены в полутехническом масштабе.

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF MANAGEMENT OF THE NON-FERROUS METALLURGY ACID WASTE SOLUTIONS AND BRAZEN MELTING LOSSES IN CONNECTION WITH COMPLEX RECOVERY OF USABLE METALS

S u m m a r y

The acid discard solutions and brazen melting losses are left over by the non-ferrous metallurgy industry. The lack of economic methods of managing these causes the losses of metals and acids. The concept of leaching the brazen melting losses with acid discard solutions was examined in the course of investigations. During this process, zinc oxide contained in the melting losses neutralizes the solution, while metallic zinc contained in brass, hardens copper from the solution. In the investiga

tion, the attempts of hardening copper from the solution of $CuSO_4$ by means of zinc, iron and brass were made, as well as experiments with the process of leaching of melting losses with acid post-etching solutions. The results of laboratory tests were checked on the semi-commercial scale of production.