ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1991

Seria: HUTNICTWO z. 35 Nr kol. 997

Zofia TUMIDAJSKA

Instytut Metali Nieżelaznych
Politechniki Śląskiej

BADANIA NAD UTYLIZACJĄ ROZTWORÓW PO ALKALICZNYM ŁUGOWANIU SZLAMÓW ANODOWYCH

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań w skali laboratoryjnej i ćwierćtechnicznej nad utylizacją roztworów po alkalicznym ługowaniu szlamów anodowych metodą elektrolitycznego wydzielenia ołowiu i późniejszej krystalizacji z roztworów po elektrolizie bezwodnego siarczanu sodu.

Wstęp

Przeprowadzone wyniki badań nad utylizacją roztworów po alkalicznym ługowaniu szlamów anodowych z elektrorafinacji miedzi stanowią etap opracowanej w IMN Pol.Śl. technologii otrzymywania srebra ze szlamów anodowych [1,2,3,4]. Technologia ta składa się z następujących etapów:

- alkaliczne ługowanie w roztworach NaOH odmiedziowanych szlamów anodowych celem ich odołowienia i odsiarczenia, co prowadzi do prawie dwukrotnego zmniejszenia masy szlamu przy prawie dwukrotnym zwiększeniu w nim koncentracji srebra,
- utleniający przetop wyługowanych szlamów bezpośrednio do metalu dore (srebra surowego),
- redukcyjny przetop żużli w piecu obrotowo-wahadłowym celem odzyskania ołowiu i srebra w postaci ołowiu srebrowego kierowanego do procesu elektrorafinacji Pb,
- utylizacja roztworów po alkalicznym ługowaniu szlamów anodowych pozwalająca na odzyskanie zawartego w nich ołowiu i siarczanu sodu z równoczesną regeneracją wodorotlenku sodu.

Opracowana technologia otrzymywania srebra ze szlamów anodowych w porównaniu z aktualnie stosowaną pozwala na:

- zmniejszenie o ok. 50% masy szlamów do procesu topienia przy równoczesnym ok. 2,0-krotnym zwiększeniu koncentracji w nich srebra,
- zmniejszenie zużycia energii w procesie przetopu o ok. 50% przy równoczesnym 2-krotnym zwiększeniu wydajności pieców topielnych,

- znaczne skrócenie czasu wytopu,
- zmniejszenie ilości gazów spalinowych i pyłów proporcjonalnie do czasu wytopu i ilości przerabianego wsadu,
- zmniejszenie ilości żużli powstających w procesie topienia i kupelacji,
- poprawienie warunków BHP oraz ochrony środowiska.

W wyniku procesu odołowienia i odsiarczenia szlamów anodowych w roztworach NaOH o stężeniu 150 g/cm^3, prowadzącego do zwiększenia koncentracji srebra w szlamach z ok. 33% do ok. 65% Ag powstają roztwory alkaliczne w ilości ok. 0,8 m^3 na tonę ługowanego szlamu zawierające: 45-50 g/dm^3 Pb w postaci ołowinu sodu; 25-30 g/dm^3 SO_4^{2-}; 80-100 g/dm^3 wolnego NaOH i niewielkie ilości innych metali ciężkich. W celu opracowania metody utylizacji powyższych roztworów zapewniającej odzysk ołowiu i równoczesną regenerację wodorotlenku sodu dla ponownego jego zawrotu do procesu ługowania szlamów anodowych podjęto badania nad wydzieleniem z nich ołowiu metodą elektrolizy oraz nad wydzielaniem siarczanu sodu z roztworów po elektrolizie.

1. Badania procesu wydzielania ołowiu z roztworów alkalicznych metodą elektrolityczną

1.1. Badania potencjostatyczne procesów elektrodowych zachodzących podczas elektrolizy Pb z roztworów zasadowych

Przeprowadzone badania miały na celu analizę zachodzących procesów katodowych i anodowych, a w szczególności:

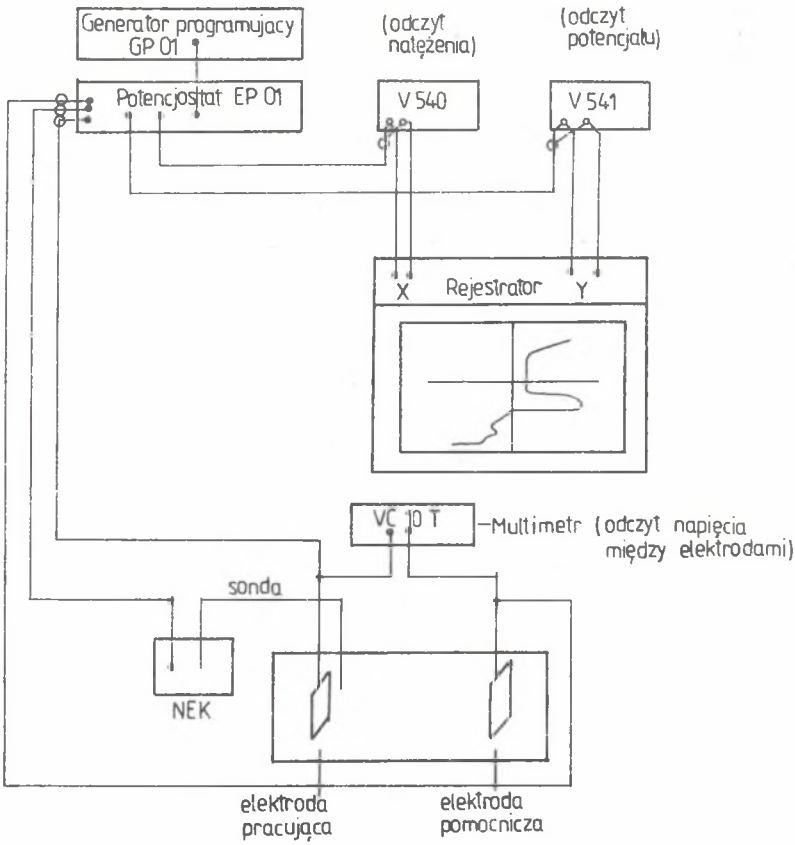
- dokonanie pomiaru potencjału wydzielania ołowiu z roztworów po alkalicznym ługowaniu szlamów anodowych,
- określenie wpływu potencjału wydzielania na postać otrzymanego osadu katodowego,
- określenie wpływu temperatury elektrolitu na potencjał wydzielania ołowiu,
- określenie zakresu występowania anodowych tlenków ołowiu w zależności od wielkości potencjału anodowego.

Wszystkie badania przeprowadzone zostały na roztworach po alkalicznym ługowaniu szlamów anodowych z HM "Głogów" o następującym składzie chemicznym [g/dm^3]:

Pb - 48,20; Se - 0,11; Cu - 0,34; SO_4^{2-} - 32,16; wolny NaOH - 88,00

Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rys. 1.

Próby prowadzono w temperaturze 293 i 333 K bez mieszania elektrolitu. W trakcie badań używano elektrody stalowej wykonanej ze stali 1H18N9T, która pokrywała się cienką litą warstwą Pb i zachowywała się jak katoda ołowiowa.



Rys. 1. Schemat aparatury do pomiarów potecjostatycznych

Fig. 1. Schematic diagram of the equipment for the potentiostatic measurements

1.1.1. Omówienie wyników

a) Procesy katodowe

W wyniku przeprowadzonych badań potencjostatycznych określono potencjał wydzielania ołowiu z roztworów po alkalicznym ługowaniu szlamów anodowych oraz obszar potencjału katodowego, dla którego proces wydzielania ołowiu przebiega najintensywniej. Stwierdzono, że dla badanego roztworu potencjał wydzielania ołowiu wynosi w temperaturze 293 K (0,830V-0,840V) względem N.E.K, czyli (0,588V-0,598V) względem N.E.W, przy napięciu zewnętrznym między anodą i katodą U = 1,05 - 1,2 V. Stężenie ołowiu w elektrolicie wpływa na zakres potencjału katodowego, dla którego proces wydzielania ołowiu zachodzi najintensywniej. Maksimum wydzielania ołowiu z elektrolitu o początkowej zawartości Pb = 48,2 g/dm^3 przypada na zakres po-

tencjału 0,83 - 0,84 V przy U = 1,15 V, a przy zawartości Pb w elektrolicie 29,1 g/dm^3 potencjał ten podnosi się do 0,85 V przy U = 1,26 V, by jeszcze wzrosnąć do 0,97 V przy U = 1,36 V dla zawartości Pb w elektrolicie 6,2 g/dm^3.

Za optymalną gęstość prądu za względu na postać otrzymywanego osadu katodowego (osad krystaliczny) oraz na parametry energętyczne procesu należy uznać $D_K \leq 85$ A/m^2. Na uzyskanych potencjostatycznych krzywych katodowych maksimum wydzielania ołowiu (tzw. pik ołowiowy) występuje przy D_K = 75-80 A/m^2. Przy podnoszeniu gęstości prądowej do $D_K \sim 125$ A/m^2 następuje wydzielanie na katodzie ołowiu w postaci gąbczastej zanieczyszczonej składnikami elektrolitu.

Stwierdzono, że podniesienie temperatury podczas elektrolizy do 343 K wpływa na obniżenie potencjału wydzielania ołowiu o ok. 50 mV dla roztworów zawierających 48,2 g/dm^3 Pb, a o 40 mV dla roztworów zawierających 6,2 g/dm^3 Pb.

b) Procesy zachodzące na anodzie

Równolegle do badań nad potencjałem wydzielania ołowiu z roztworów po alkalicznym ługowaniu szlamów anodowych prowadzono pomiary potencjału anody w trakcie trwania procesu, wyznaczając potencjał anodowy, przy którym na anodzie zaczynał się proces wydzielania tlenków ołowiu. Wydzielające się tlenki poddano analizie rentgenograficznej.

Anodowe tlenki ołowiu powstające na granicy faz metal anody - elektrolit przedstawiono na rys. 2.

Jeśli potencjał powierzchni anody ołowiowej przekracza linię (E), wtedy na powierzchni anody tworzy się warstewka stałego, uwodnionego tlenku $Pb(OH)_2$. Podwyższając potencjał anody ołowiowej ponad linię (D) oznaczającą reakcję:

$$PbO_t + H_2O + 2e = Pb + 2\,OH^- \qquad E_o = 0{,}258\ V$$

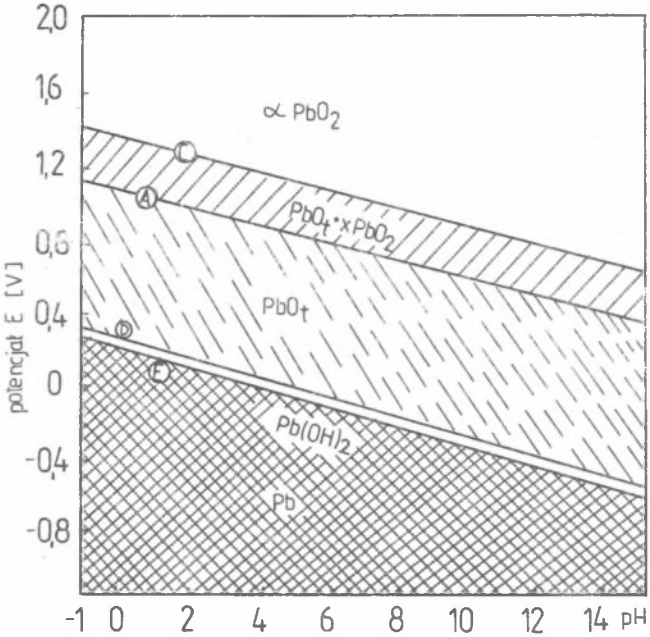
powodujemy pokrywanie się anody warstwą tetragonalnego tlenku PbO_t, przybierającego w roztworach zasadowych barwę żółtą, natomiast w stanie wysuszonym bladoróżową.

Jest on termodynamicznie trwały aż do potencjału opisanego przez reakcję:

$$PbO_2 + H_2O + 2e = PbO_t + 2OH^-$$

Obszar przedstawiony na rys. 2 jako PbO_t obrazuje szybką korozję anody.

W roztworach o pH > 9,4 anoda pokrywa się szarą lub czarną luźną warstwą PbO_2, która po oderwaniu od anody ujawnia wewnątrz Pb_2O_3 i Pb_3O_4 o barwie pomarańczowej bądź ceglastej.



Rys. 2. Zakres występowania anodowych tlenków ołowiu w zależności od pH i potencjału

Fig. 2. Range of anodic lead oxide occurence in dependence of pH and potential values

Produkty anodowe stanowią więc mieszaninę wymienionych związków uzyskaną w drodze reakcji chemicznych. Reakcje te prawdopodobnie przebiegają następująco:

$$Pb + H_2O = PbO_t + 2H^+ + 2e$$

$$2H_2O + 2O_{aq} + 4H^+ + 4e$$

$$PbO_t + O_{aq} = PbO_2$$

$$PbO_t + PbO_2 = Pb_2O_3 \quad \text{oznaczone} \quad PbO_t \cdot PbO_2$$

$$2PbO_t + PbO_2 = Pb_3O_4$$

Sugeruje się następujący mechanizm tego procesu: prąd anodowy może:

a - utlenić Pb do PbO_t lub innego dwuwartościowego produktu,

b - utlenić H_2O do O_{2aq}, który reagując z PbO_t daje tlenki przejściowe.

Glasstone [5] stwierdził, że powyżej potencjału 1,51 V (linia C) na rys. 2 zasadniczym produktem na powierzchni anody jest PbO_2. Linia C odpowiada odwracalnej reakcji utleniania wody do ozonu:

$$O_3 + 6H^+ + 6e = 3H_2O; \qquad E_o = 1,51\ V$$

Fakt ten może oznaczać, że reakcja utleniania ołowiu, zachodząca przy tym potencjale, może mieć związek z reakcją utleniania wody. Z czystego roztworu ołowinów sodu PbO_2 zaczyna się wydzielać na anodzie przy gęstości prądu ok. 100 A/m^2 wg reakcji:

$$HPbO_2 + 2OH^- = PbO_2 + H_2O$$

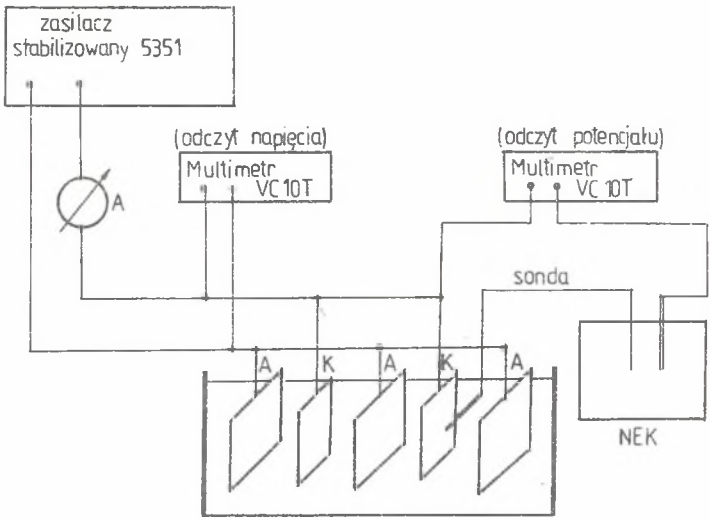
Reakcja ta może być również związana z utlenianiem wody lub OH^- do H_2O_2, co zachodzi przy przekroczeniu potencjału $E_o = 1,77$ V. Przy wielkości potencjału - 1,539 V względem N.E.W z roztworu wokół anody wytrąca się żółty osad, zidentyfikowany metodą analizy rentgenograficznej jako Pb_2O_3. Zgodnie z pracą Glasstone'a [5], sugeruje się następujące wyjaśnienie tego procesu: tlen wydzielający się na anodzie może spowodować utlenianie się ołowinów do ołowianów. Powstający ołowian może zakłócić równowagę układu i po przekroczeniu wartości stałej równowagi wydzieli się z roztworu Pb_2O_3, który w roztworach NaOH prawie się nie rozpuszcza przechodząc z czasem w Pb_3O_4.

Stwierdzono, że aby zmniejszyć do minimum zjawisko anodowego utleniania ołowiu, należy proces elektrolizy prowadzić przy $D_A \leq 60\ A/m^2$.

1.2. Badania w skali laboratoryjnej i ćwierćtechnicznej procesu wydzielania ołowiu z roztworów alkalicznych metodą elektrolizy

Opierając się na wynikach przeprowadzonych badań potencjostatycznych przeprowadzono serię badań laboratoryjnych procesu elektrolitycznego wydzielania ołowiu z roztworów alkalicznych analizując wpływ czasu na stopień odołowienia elektrolitu, zawartość NaOH w elektrolicie, a także masę, postać i czystość wydzielanego ołowiu katodowego.
W trakcie badań podjęto próbę optymalizacji takich parametrów procesu, jak odległości między elektrodami, temperatura elektrolitu oraz stosunek powierzchni anody do katody. Opierając wię na wynikach badań potencjostatycznych złożono prowadzenie procesu przy katodowej gęstości prądowej $D_K \leq 85\ A/m^2$ w celu zapewnienia odpowiedniej postaci osadu katodowego. Pomiary prowadzono przy zmiennym stosunku powierzchni katod do anod stosując $P_K : P_A = 1 : 1$; $1 : 1,25$ i $1 : 1,5$. Zmieniano również odległości między elektrodami stosując 3,5 i 10 cm. Stosowany układ pomiarowy przedstawiono na rys. 3. Badania prowadzono w temperaturze 293 i 323 K, stosując mieszanie elektrolitu mieszadłem magnetycznym. Skład elektrolitu był następujący [g/dm^3]: Pb - 41,2; Se - 0,11; Cu - 0,32; SO_4^{2-} - 32,0; wolny NaOH - 68,0.

W wyniku przeprowadzonych badań określono następujące optymalne parametry procesu elektrolizy: $P_K \leq 85\ Am^2$; $P_K : P_A = 1 : 1,5$; odległość między elektrodami - 5 cm; V = 1,5 - 1,7 V; temperatura - 323 K.



Rys. 3. Schemat aparaturowy do pomiarów wydzielania ołowiu z roztworów alkalicznych metodą elektrolizy

Fig. 3. Schematic diagram of the measurement equipment for lead electrolytical educing from alkaline solutions

Przy zachowaniu tych parametrów procesu elektrolizy uzyskano osad ołowiu zwarty, krystaliczny, dobrze przylegający do katody, o czystości 99,80% Pb. Zastosowanie anod o powierzchni o 50% większej od powierzchni katod pozwoliło na zmniejszenie gęstości anodowej $< 60\ A/m^2$, co spowodowało znaczne zmniejszenie ilości tlenków ołowiu wydzielających się w przestrzeni anodowej. Zaledwie 3% ołowiu wydzielonego z elektrolitu miało postać utlenioną.

Wydajność prądowa procesu wyniosła 80,37%, a zużycie energii w przeliczeniu na 1 kg Pb wyniosła 0,510 kWh (tabl. 1).

Za opłacalny energetycznie należy uznać proces wydzielania ołowiu do zawartości 6-8 g/dm^3 Pb, gdyż proces wydzielania Pb z roztworów ubogich jest długotrwały, przebiega z niską wydajnością, a produktem wydzielania na katodzie jest gąbka łatwo osuwająca się z katod, co stwarza niebezpieczeństwo zwarć.

Tablica 1

Wyniki procesu elektrolitycznego wydzielania ołowiu z roztworów alkalicznych

Parametry procesu: Temperatura - 323 K, V elektrolitu - 3 dm^3, P_K = 300 dm^3, P_A = 450 cm^2, P_K : P_A = 1 : 1,5, odległość A - K = 5 cm, I = 2,4 A, D_K = = 80 A/m^2, D_A + 53,3 A/m^2

Lp.	Czas [h]	V_{A-K} [V]	V_P [mV]	Skład elektrolitu		Masa Pb katod. [g]	Uwagi
				Pb [g/dm^3]	NaOH [g/dm^3]		
1	0	1,50	866	41,20	68,0	-	-
2	2	1,50	864	36,30	75,3	17,60	osad krystaliczny gruby
3	4	1,54	860	30,10	79,8	17,25	osad krystaliczny gruby
4	6	1,54	868	25,26	86,4	16,90	drobny zwarty
5	8	1,56	870	19,20	93,2	16,10	drobny zwarty, zmętnienie wokół anod
6	10	1,60	872	14,12	100,7	14,90	osad bardzo drobny, anody pokrywają się tlenkami Pb
7	12	1,64	872	9,60	109,4	12,60	osad cz. gąbczasty zżółknięce roztworu
8	14	1,66	876	5,40	115,9	8,90	osad cz. gąbczasty zżółknięcie roztworu
					$\sum$	104,25	

Uzyskano: 104,2 g (97,0%) Pb katodowego o zawartości 99,60% Pb,
4,0 g (3,0%) Pb utlenionego anodowo o zaw. 84,80% Pb.

Wydajność prądowa - 80,37%.

Zużycie energii - 0,51 KWh kg Pb.

Tablica 2

Analizy chemiczne roztworów po alkalicznym ługowaniu szlamów i elektrolitycznym wydzieleniu z nich ołowiu

Lp.	Charakterystyka roztworu	Analiza chemiczna roztworu [g/dm^3]						V [dm^3]
		Ag	Pb	Cu	Se	SO_4^{2-}	wolny NaOH	
1	Roztwór podstawowy po alkalicznym ługowaniu szlamów	0,00	44,65	0,60	3,00	41,98	131,0	90
2	Roztwór zregenerowany po elektrolitycznym wydzieleniu Pb (I elektroliza)	0,00	1,23	0,00	2,86	42,36	160,0	89
3	Roztwór po alkalicznym ługowaniu szlamów - I zawrót	0,00	46,41	0,73	2,98	66,50	94,0	89
4	Roztwór po elektrolizie II - zregenerowany	0,00	3,28	0,002	2,95	67,40	123,0	88

Tablica 3

Wyniki elektrolitycznego wydzielania Pb z roztworów alkalicznych
Elektroliza I

Lp.	Czas [h]	Natężenie [A]	V_{A-K} [V]	D_K [A/m^2]	Zawartość Pb w elektrolicie [g/dm^3]	Wolny NaOH [g/dm^3]	Masa wydzielonego Pb [g] (obliczona ze spadku zawartości Pb w elektrolicie	Teoretyczna masa wydzielonego Pb [g]	Wydajność prądowa procesu [%]	Zużycie energii KWh/kg Pb	Uwagi
1	4	50	1,6	82	36,13	135,9	766,8	772,0	99,32		osad zwarty, krystaliczny, dobrze zdzieralny
2	8	50	1,6	82	27,67	144.8	761,4	772,0	98,62		osad zwarty, krystaliczny, dobrze zdzieralny
3	12	50	1,8	82	19,71	151,7	716,4	772,0	92,79		osad zwarty, krystaliczny, dobrze zdzieralny, anody pokryły się PbO_2
4	16	40	2,1	66	14,11	153,6	504,0	617,6	81,60	0,645	osad drobny, krystaliczny, miejscami gąbka
5	20	40	2,1	66	9,63	155,8	403,2	617,6	65,28		część krystaliczna, częściowo gąbka, zmętnienie wokół anod
6	24	40	2,1	66	6,50	158,9	281,7	617,6	45,61		luźna gąbka, anody lekko gazują
7	28	40	2,1	66	3,81	159,9	242,1	617,6	39,20		luźna gąbka, anody lekko gaz
8	32	40	2,2	66	2,02	160,2	161,1	617,6	26,08		gąbka bardzo luźna, silne gazowanie anod
9	36	40	2,2	66	1,12	161,1	81,0	617,6	13,11		gąbka sama spada na anodach, wydzielanie tlenków Pb
10	40	40	2,3	66	0,81	162,0	27,9	617,6	4,52		- " - - " -
11	44	40	2,4	66	0,67	162,3	12,6	617,6	2,04		- " - - " -

$\sum$ Pb 3958,2

Tablica 4

Wyniki elektrolitycznego wydzielania Pb z roztworów alkalicznych
Elektroliza II (do zawrocie)

Lp.	Czas [h]	Natężenie [A]	U_{A-K} [V]	D_K [A/m^2]	Zawartość w elektrolicie	Wolny NaOH	Masa wydzielonego Pb [g] obliczona ze spadku zawartości Pb w roztworze	Teoretyczna masa wydzielonego Pb [g]	Wydajność prądowa [%]	Zużycie energii KWh/kg Pb	Uwagi
1	4	50	1,7	82	38,27	94,0	765,6	772,0	99,2		osad krystaliczny grubszy niż w I elektrolizie
2	8	50	1,7	82	30,17	100,3	756,0	772,0	97,9		osad krystaliczny dobrze przylega
3	12	50	1,8	82	22,02	104,9	733,5	772,0	95,0		osad krystaliczny, anody pokryte PbO_2
4	16	50	1,85	82	14,96	107,9	455,4	772,0	59,0		osad krystaliczny, anody pokryte PbO_2
5	20	50	2,0	82	9,97	111,8	449,1	772,0	58,2	0,806	osad drobnokrystaliczny miejscami gąbka, anody lekko gazują
6	24	50	2,3	82	7,28	114,6	242,1	772,0	31,4		częściowo krystaliczny, częściowo gąbka, wokół anod wydzielanie tlenków Pb
7	28	40	2,3	66	5,04	116,8	201,6	617,6	32,6		gąbka, anody gazują
8	32	40	2,45	66	2,94	120,1	191,7	617,6	31,0		gąbka, anody gazują
9	36	40	2,55	66	1,87	121,2	93,6	617,6	15,1		bardzo luźna gąbka, silne gazowanie anod
10	40	40	2,6	66	1,12	122,8	67,5	617,6	10,9		- " - - " -
11	44	40	2,65	66	1,01	123,0	9,9	617,6	1,6		- " - - " -

$\sum$ Pb 3960

Tablica 5

Rozpuszczalność w układzie Na_2SO_4 - NaOH - H_2O w zależności od temperatury i stężenia NaOH

Lp.	Stężenie NaOH początkowe g/dm^3	Stężenie Na_2SO_4 w r-rach po ługowaniu g/dm^3			
		Temperatura K			
		283	293	343	358
1	60	180,6	181,2	202,8	207,8
2	80	181,8	182,4	160,4	159,4
3	100	178,6	184,0	142,5	142,9
4	120	132,8	141,4	-	116,9
5	140	112,4	113,2	108,8	110,1
6	160	85,4	86,7	67,2	-
7	180	70,3	76,9	51,4	94,4
8	200	56,1	59,8	39,7	44,8
9	250	30,2	29,6	28,6	32,6
10	300	16,4	17,8	19,9	19,9
11	320	9,8	6,1	14,7	14,4

Opierając się na wynikach uzyskanych w toku badań laboratoryjnych przeprowadzono badania w skali 1/4 technicznej w HMN "Szopienice". Proces elektrolizy prowadzono w 5 elektrolizerach o pojemności 18 dm^3 każdy, połączonych równolegle. W każdym elektrolizerze znajdowały się 3 katody i 4 anody. Katody wykonano ze stali 1H18N9T, anody - z blachy żelaznej. Odległość A - K = 5 cm. Powierzchnia czynna wszystkich katod - 0,61 m^2; $P_K:P_A$ = 1,6; $D_K \leq 85$ A/m^2. Ze względu na brak możliwości technicznych elektrolizę prowadzono bez cyrkulacji elektrolitu i w temperaturze otoczenia.

Roztwór po alkalicznym ługowaniu szlamów anodowych (tabl. 2, p.1) poddano procesowi elektrolizy i uzyskano roztwór o składzie jak w tabl. 2. p.2. Roztwór ten zawrócono do ługowania kolejnej partii szlamów uzyskując

roztwór o składzie podanym w tabl. 2. p.3, który skierowano ponownie do procesu elektrolizy uzyskując roztwór o składzie jak w tabl. 2. p.4.

Wyniki procesu elektrolizy w skali 1/4 technicznej I i II etap przedstawiono w tablicach 3 i 4.

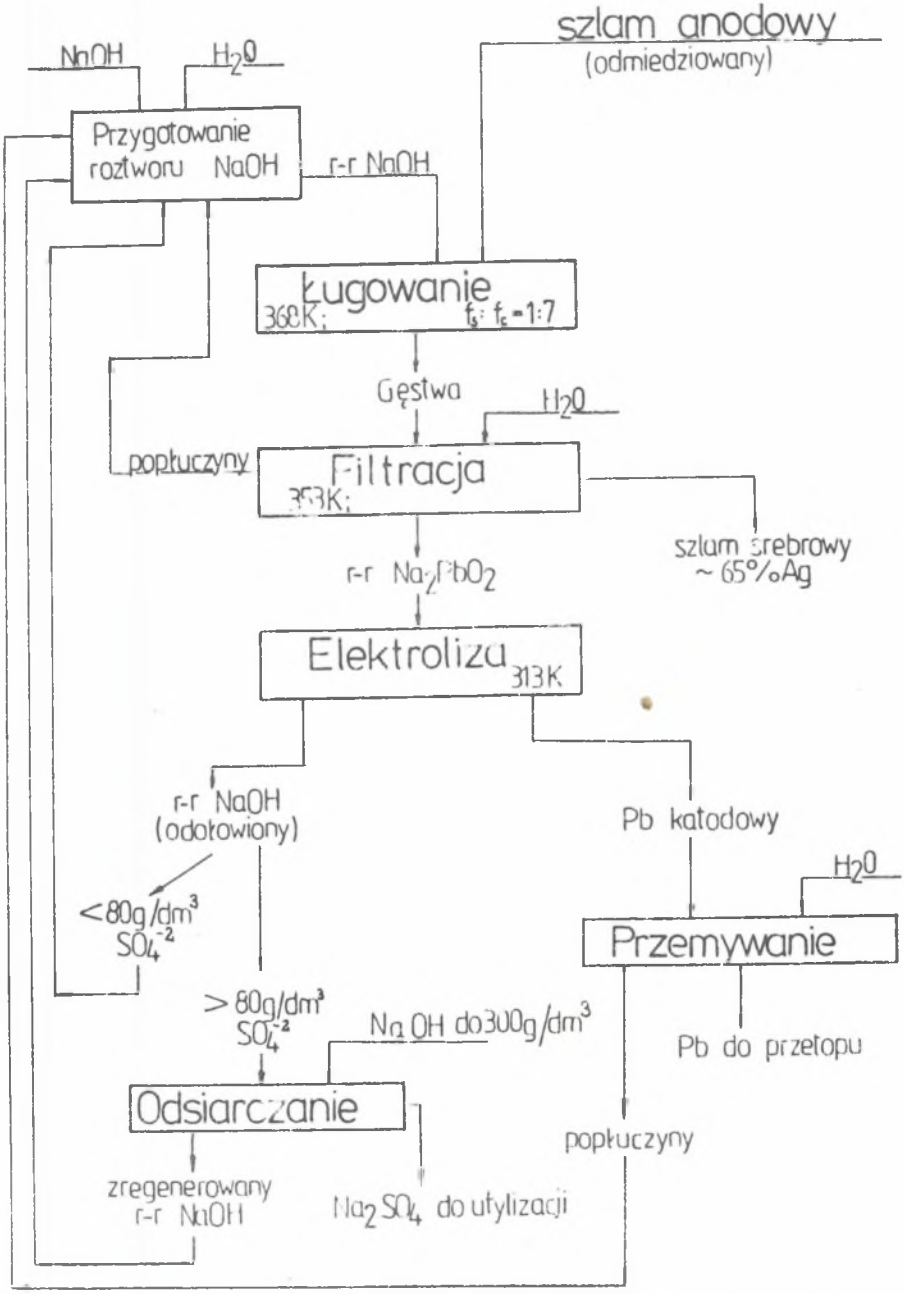
Przeprowadzone w skali 1/4 technicznej w HMN "Szopienice" próby elektrolitycznego wydzielania ołowiu z roztworów alkalicznych potwierdziły wyniki badań laboratoryjnych. Mimo prowadzenia procesu elektrolizy w warunkach stacjonarnych (bez cyrkulacji elektrolitu) i w temperaturze otoczenia (293 K) uzyskano wysoki stopień odołowienia roztworu (97,2%), przy równoczesnej regeneracji NaOH z 131 do 160 g/dm^3. Prowadzenie procesu elektrolizy przy D_K = 82-66 A/m^2; D_A = 52-42 A/m^2 oraz odległości między elektrodami = 5 cm pozwoliło na uzyskanie 88-94% Pb w postaci metalicznej. Ilość ołowiu uzyskanego na skutek procesu anodowego utleniania w postaci tlenkowej była niewielka i wynosiła 11,6% w pierwszym etapie elektrolizy (tabl. 3) i 6,1% w drugim etapie elektrolizy (tabl. 4). Wydajność prądowa procesu wskazuje, że energetycznie opłacalne jest prowadzenie elektrolizy do zawartości ok. 6 g/dm^3 Pb.

Uzyskany w wyniku procesu elektrolizy odołowiony i wzbogacony w NaOH roztwór może być z powodzeniem kierowany do ługowania kolejnej partii szlamów (tabl. 2).

2. Badania laboratoryjne nad eliminacją jonów SO_4^{2-} z roztworów po alkalicznym ługowaniu szlamów anodowych

Na skutek cyrkulacji roztworów w układzie: ługowanie - elektroliza - - ługowanie, w roztworach tych ulega ciągłemu zwiększaniu koncentracja jonów siarczanowych. Wcześniejsze badania prowadzone w IMN Pol.Śl. [2] wykazały, że podwyższenie zawartości jonów siarczanowych w roztworach powyżej 90 g/dm^3 obniża rozpuszczalność Pb w roztworach wodorotlenku sodu. Z tego względu należy część roztworu okresowo wycofywać i kierować do regeneracji od jonów siarczanowych. Dane literaturowe [6,7] i przeprowadzone prace własne wskazują na możliwość eliminacji siarczanu sodu z roztworów alkalicznych poprzez zwiększenie koncentracji wodorotlenku sodu w roztworze.

Przeprowadzone badania rozpuszczalności w układzie Na_2SO_4 - NaOH - H_2O w zakresie temp. 283 K - 358 K i stężenia NaOH 60-320 g/dm^3 (tabl. 5) wykazały, że ze wzrostem stężenia NaOH maleje rozpuszczalność w nim Na_2SO_4 dla całego badanego zakresu temperatur. Tak więc drogą do obniżenia poziomu Na_2SO_4 w roztworach po alkalicznym ługowaniu szlamów anodowych może być podniesienie stężenia NaOH w roztworze. Operację można przeprowadzić przez korektę stężenia NaOH do żądanej zawartości stałym ługiem lub przez odparowanie regenerowanych roztworów do określonego stężenia.



Rys. 4. Schemat ideowy procesu regeneracji roztworów alkalicznych metodą elektrolizy

Fig. 4. Flow diagram of the alkaline solutions reprocessing by the elektrolytic method

Podjęto próbę obniżenia stężenia Na_2SO_4 w roztworach po alkalicznym ługowaniu szlamów anodowych poprzez podniesienie stężenia NaOH w roztworze do 300 g/dm^3 za pomocą NaOH płatkowanego. Próbę przeprowadzono na 2 dm^3 roztworu alkalicznego, po elektrolitycznym wydzieleniu zeń ołowiu, o następującym składzie chemicznym [g/dm^3]: Pb - 3,28; Cu - 0,002; SO_4^{2-} - 67,40; wolny NaOH - 123,0. Temperatura procesu 323 K. W wyniku korekty stężenia NaOH na skutek obniżenia rozpuszczalności z roztworu wykrystalizował się siarczan sodu. Po odsączeniu osadu przesącz zanalizowano i określono w nim zawartość Na_2SO_4. Stwierdzono, że na skutek zwiększania koncentracji NaOH do 300 g/dm^3 zawartość Na_2SO_4 w roztworze uległa obniżeniu do 15,4 g/dm^3. Ponieważ do ługowania szlamów stosuje się roztwór o koncentracji 150 g/dm^3 NaOH, pozbawiony Na_2SO_4 roztwór po rozcieńczeniu do żądanego stężenia będzie zawierał 7,7 g/dm^3 i może być zawrócony do ługowania.

Na podstawie przeprowadzonych badań nad regeneracją roztworów po alkalicznym ługowaniu szlamów metodą elektrolizy i późniejszego wytrącania siarczanu sodu skoncentrowanego w roztworach obiegowych zaproponowano schemat technologiczny procesu przedstawiony na rys. 4.

LITERATURA

[1] Sprawozdanie z pracy n-b IMN Pol.Śl. "Badania nad wpływem alkalicznego ługowania na proces otrzymywania srebra ze szlamów anodowych" 1980

[2] Sprawozdanie z pracy n-b IMN Pol.Śl. "Opracowanie technologii produkcji srebra ze szlamów anodowych" 1983.

[3] Sprawozdanie z pracy n-b IMN Pol.Śl. "Koncepcja nowej technologii produkcji srebra ze szlamów anodowych" 1985.

[4] Sprawozdanie z pracy n-b IMN Pol.Śl. "Opracowanie metody odołowienia szlamu anodowego wodorotlenkiem sodu wraz z regeneracją roztworu ługującego i przemysłowymi próbami przetopu odołowionego szlamu"

[5] Glasstone S.: Physical Chemistry of the Oxides of Lead. J.Chem. SOC Traus 121 (1922) s. 1456-1481.

[6] Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie, Weinheim 1970 r. s.1977-81.

[7] Itkina Ł.S., Kochowa W.F.: Żurnał nieorganiczeskoj Chimii, 1960 V, s. 1290-92.

Recenzent: Doc. dr hab. inż. M. Jacek Łęczny

Wpłynęło do Redakcji 02.03.1988 r.

ИССЛЕДОВАНИЯ УТИЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ
ПОСЛЕ ЩЕЛОЧНЫХ АНОДОВЫХ ШЛАМОВ

Р е з ю м е

В статье представлены результаты исследований в лабораторном и в четверть техническом масштабах утилизации растворов после щелочного выщелачивания анодных шламов элетролическим методом выделения свинца и дальнейшей кристализации из растворов после электролиза безводного сульфата натрия.

RESEARCH ON THE UTILIZATION OF THE SOLUTIONS
AFTER ALKALINE LEACHING OF ANODE SLIMES

S u m m a r y

The paper presents the results of laboratory and semiproduction scale investigations on the utilization of after alkaline leaching of anode slimes by the method of electrolytic lead educing and the subsequent anhydrous sodium sulphate crystallization from the electrolytic solutions.