

Mirosław BABCZYŃSKI
Mirosław ŻMUDA

Instytut Metali Nieżelaznych
Politechniki Śląskiej

BADANIA NAD ROZPUSZCZALNOŚCIĄ SREBRA W ŻUŻLIU

Streszczenie. W pracy przedstawiono przegląd literatury oraz badania własne dotyczące rozpuszczalności srebra w żużlach. Przedstawiono wyniki badań rozpuszczalności srebra w czystym PbO i Cu_2O oraz w żużlach syntetycznych $\text{PbO-Cu}_2\text{O}$, PbO-SiO_2 i $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$. Stwierdzono silny wpływ Cu_2O na wzrost rozpuszczalności Ag^2 oraz silny wpływ Cu_2O na obniżenie zawartości Ag w żużlach. Sugeruje się, że srebro występuje w tych żużlach w postaci jonowej.

1. Wstęp

Całość materiałów srebronocnych przerabia się w procesie kupelacji nastawionym przede wszystkim na przerób szlamów anodowych. Kupelacja szlamów anodowych ma na celu przeprowadzenie domieszek szlamów do łatwo oddzielających się żużli oraz utlenienie ołowiu do glejty i oddzielenie jej od stopu metali szlachetnych.

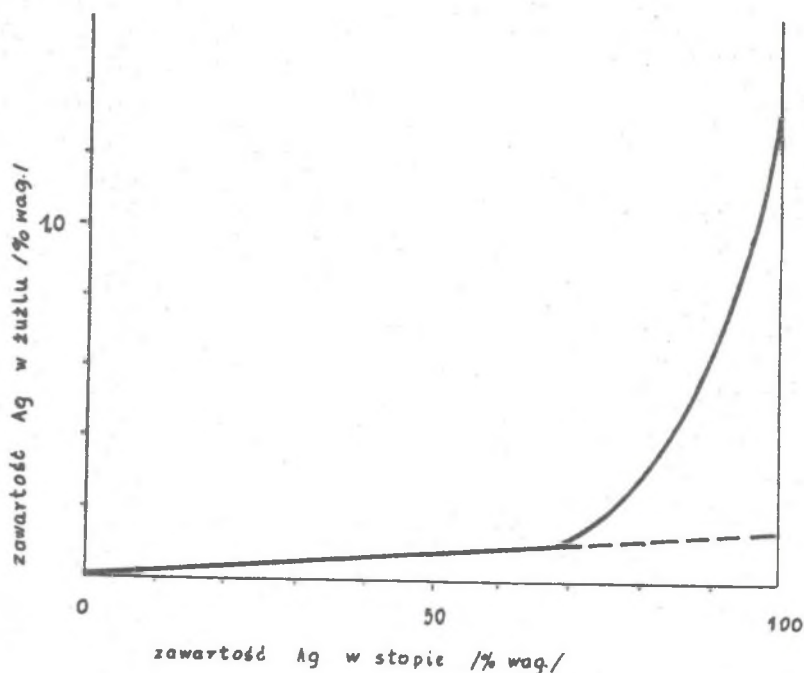
W procesie stapiania szlamów anodowych i rafinacji metalu w piecu kupelacyjnym otrzymywane są żużle ołowiane zawierające zwykle 0,5-2,5% Ag oraz 50-80% Pb. Jest to materiał o skomplikowanym składzie chemicznym (tablica 1).

Żużle z procesu przerobu szlamów anodowych są żużłami wieloskładnikowymi, o złożonej strukturze i jak dotychczas nie zostały dokładnie poznane. Również formy występowania srebra w tym materiale nie są dokładnie poznane. Uważa się, że do żużli w procesie kupelacji srebro przechodzi w ilości proporcjonalnej do jego zawartości w stopie Pb-Ag (rys.1), znad którego ściąga się te żużle [1]. Autorzy tej pracy uważają, że podstawowa część srebra występuje w postaci zawiesiny drobnych wtrąceń metalicznych. Wtrącenia te mają skład jednofazowy, tzn. składają się ze srebra nie zawierającego dostrzegalnych pod mikroskopem wydzielań metalicznego ołowiu. Kulista postać wtrąceń, uwarunkowana zjawiskami napięcia powierzchniowego, jest zachowana przy krzepnięciu żużla. Autorzy ci określili również zależność rozpuszczalności srebra w żużlach przemysłowych, z procesu kupelacji srebra, od zawartości w nich SiO_2 . Zależność tę przedstawia rys.2. Jednak dane literaturowe sugerują, że srebro występuje w ciekłych żużlach zawierających Cu_2O w postaci tlenku.

Tablica 1

Skład żużli z procesu kupelacji [7]

| Ag [%] wg IMN | Ag [%] wg HMN Szopie- nice | Pb [%] | Cu [%] | Al ₂ O ₃ [%] | S [%] | Na [%] |
|------------------|-------------------------------------|-----------|-----------|---------------------------------------|----------|-----------|
| 0,44 | 0,60 | 39,50 | 2,30 | 3,50 | 5,51 | 11,0 |
| 0,35 | 0,55 | 49,75 | 2,38 | 3,59 | 5,29 | 7,6 |
| 0,22 | 0,83 | 36,00 | 1,48 | 3,06 | 9,13 | 11,7 |
| 0,37 | 0,44 | 14,50 | 6,65 | 1,83 | 6,88 | 26,0 |
| 0,90 | 0,91 | 50,50 | 1,85 | 0,66 | 7,18 | 9,5 |
| 0,45 | 0,88 | 52,25 | 1,55 | 3,63 | 4,45 | 7,1 |
| 1,28 | 2,28 | 35,50 | 1,88 | 1,03 | 9,39 | 12,5 |
| 6,50 | 2,75 | 16,25 | 4,65 | 0,09 | 18,00 | 19,0 |
| 8,40 | 0,91 | 25,50 | 5,88 | 0,09 | 16,00 | 12,7 |
| 3,20 | 3,44 | 41,25 | 5,75 | 6,08 | 4,00 | 6,8 |
| 7,40 | 4,51 | 21,75 | 7,50 | 2,25 | 10,50 | 16,8 |
| 3,20 | 2,72 | 38,25 | 2,40 | 4,72 | 16,40 | 14,0 |
| 3,00 | 2,17 | 24,50 | 2,83 | 5,99 | 16,70 | 16,8 |
| 1,88 | 1,54 | 49,75 | 2,30 | 2,55 | 5,82 | 6,8 |
| 5,50 | 1,95 | 39,50 | 2,43 | 3,06 | 6,81 | 9,7 |
| 4,80 | 1,60 | 41,25 | 2,25 | 3,44 | 7,94 | 11,1 |
| 0,28 | 0,58 | 45,56 | 3,23 | 6,61 | 1,54 | 8,5 |
| 0,56 | 0,77 | 45,50 | 2,18 | 7,75 | 1,49 | 8,2 |
| 1,96 | 1,27 | 44,25 | 1,85 | 3,87 | 7,37 | 11,4 |



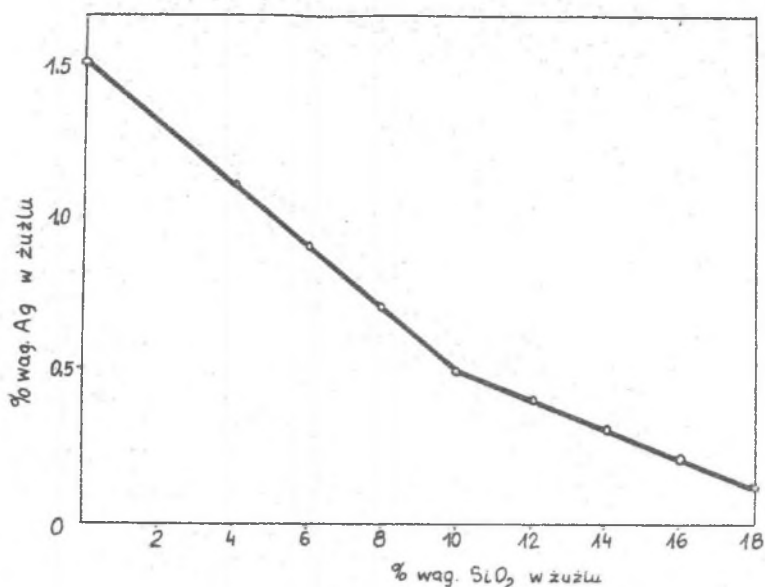
Rys. 1 Rozdział Ag między stop a żużel

Prace na temat rozpuszczalności tlenku srebra (Ag_2O) w stopionych tlenkach metali prowadzone były już przez Kohlmeiera i współpracowników [2,3,4]. Stwierdzono, że ciekły tlenek ołowiu rozpuszcza do około 6,5% mola Ag_2O , a rozpuszczalność Ag_2O w stopionym Cu_2O wynosi 44% moli. Autorzy ci określili również rozpuszczalność Ag_2O w ciekłych roztworach $\text{PbO-Cu}_2\text{O}$.

Przy ogrzewaniu mieszaniny $\text{PbO-Ag}_2\text{O}$ zaobserwowali oni zjawisko wrzenia pomiędzy 1223 K a 1323 K, co wskazuje, że w cieczy znajdowały się znaczne ilości tlenu związanego w Ag_2O , Pb_3O_4 lub w formie ołowianu srebra.

Tlenek srebra istniejący w warunkach normalnych ulega rozkładowi powyżej 403 K na tlen i srebro. W temp. 650,5 K równowagowe ciśnienie tlenu nad tlenkiem srebra jest równe ciśnieniu standardowemu. Kinetyka reakcji dysocjacji tlenku srebra badana była m. in. przez autorów pracy [5].

Obezrnie omówienie danych literaturowych dotyczących występowania tlenku srebra w różnych ciekłych układach można uznać w pracy A. Bogacza i współpracowników [6]. Stwierdzono m.in., że podczas krzepnięcia żużli zawierających srebro w formie tlenkowej może nastąpić wydzielanie srebra w postaci metalicznej.



Rys. 2. Wpływ SiO₂ na rozpuszczalność Ag w żużlu

Zjawisko to jest pewnym utrudnieniem w udokumentowaniu obecności tlenku srebra w stałych żużlach.

W literaturze brak jest danych dotyczących rozpuszczalności srebra i postaci jego występowania w żużlach krzemianowych. Główną przyczyną jest wysoka temperatura topnienia takich żużli i związane z tym trudności pomiarowe.

Aby określić wielkość strat chemicznych srebra w żużlu, przeprowadzono badania rozpuszczalności srebra w żużlach syntetycznych o składach odpowiadających zawartościom procentowym głównych składników żużli z procesu kupelacji. W celu określenia wpływu głównych składników żużli na rozpuszczalność srebra przebadano jego rozpuszczalność w czystych składnikach i w żużlach dwuskładnikowych.

Ze względu na temperaturę, w której prowadzono badania (1373 K), określono graniczną rozpuszczalność srebra tylko w PbO oraz Cu₂O (tylko te składniki topiły się w temperaturze, w której prowadzono badania). Średnia rozpuszczalność srebra w PbO w temperaturze 1373 K po dwóch godzinach wytrzymywania wynosi 3,54%. Natomiast w Cu₂O rozpuszczalność srebra określona w tych samych warunkach wynosi 26,8%.

Następnie przebadano następujące układy dwuskładnikowe: PbO-Cu₂O, PbO-SiO₂ oraz Cu₂O-SiO₂.

Ze względu na dużą agresywność Cu₂O wobec materiału tygli (tygle alundowe) konieczne było ograniczenie czasu kontaktu ciekłego żużla z tyglami do dwóch godzin.

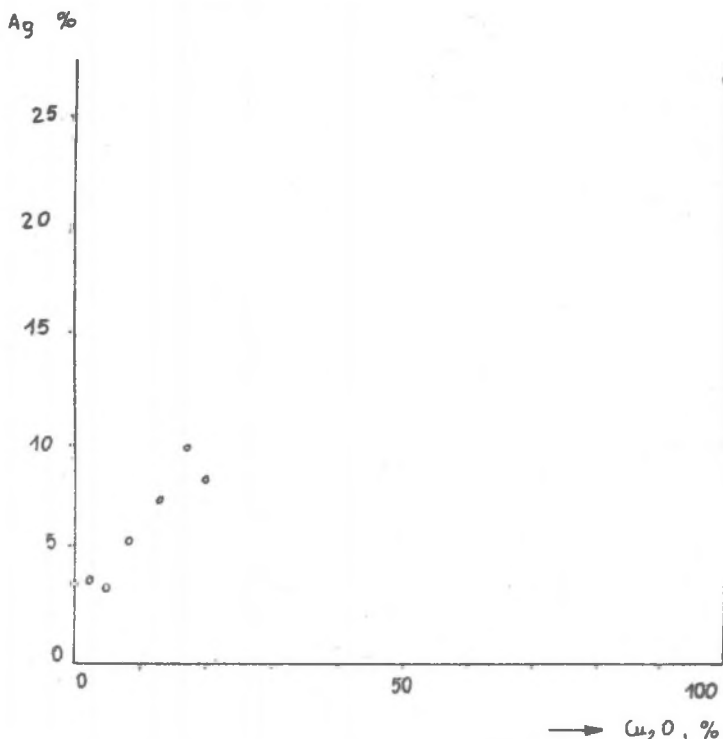
Badania przeprowadzono w piecu elektrycznym oporowym z silitowymi elementami grzejnymi. Tygle z próbkami umieszczano w większych tyglach stanowiących osłonę i zabezpieczenie przed wycieknięciem zawartości. Do badań wykorzystywano żużle syntetyczne, przygotowane z czystych składników (cz. d. a.), natomiast srebro w postaci proszku chemicznie czystego.

Tablica 2

Rozpuszczalność srebra w układzie $PbO-Cu_2O$

| Lp. | składniki weadu | | | | | | zawartość Ag żużlu [%] |
|-----|-----------------|------|-----|------|-------------------|------|---------------------------------|
| | Ag | | PbO | | Cu ₂ O | | |
| | g | [%] | g | [%] | g | [%] | |
| 1 | 3 | 12,8 | 20 | 85,1 | 0,5 | 2,1 | 3,75 |
| 2 | 3 | 12,5 | 20 | 83,3 | 1 | 4,2 | 3,40 |
| 3 | 3 | 12,0 | 20 | 80,0 | 2 | 8,0 | 5,58 |
| 4 | 3 | 11,5 | 20 | 76,9 | 3 | 11,5 | 7,40 |
| 5 | 3 | 11,1 | 20 | 74,1 | 4 | 14,8 | 9,83 |
| 6 | 3 | 10,7 | 20 | 71,4 | 5 | 17,9 | 8,40 |

W celu uniknięcia powstawania zawiesiny mechanicznej srebra w żużlu naważkę srebra przetapiano, a następnie schładzano do zakrzepnięcia (zakrzepnięte srebro przyjmowało kształt spłaszczonej kulki). Odważone składniki żużla dokładnie ze sobą mieszano i zasypywano do tygli na zakrzepnięte srebro. Tygle następnie umieszczono w piecu na okres dwóch godzin, po czym tygle wyjmowano z pieca i gwałtownie schładzano w wodzie. Po ochłodzeniu ważono tygle wraz z zawartością (wcześniej, przed zasypaniem srebra ważone były puste tygle), a następnie rozbijano je i oddzielano srebro od żużla. Znając masę pustego tygla, tygla wraz z zawartością oraz próbki srebra, określano ilość żużla znajdującego się w tyglu po próbie. W żużlu tym oznaczano zawartość srebra w atomowym spektrofotometrze absorpcyjnym.



Rys. 3. Wpływ ilości Cu_2O na rozpuszczalność Ag w stopie $\text{PbO-Cu}_2\text{O}$

2. Rozpuszczalność srebra w układach podwójnych

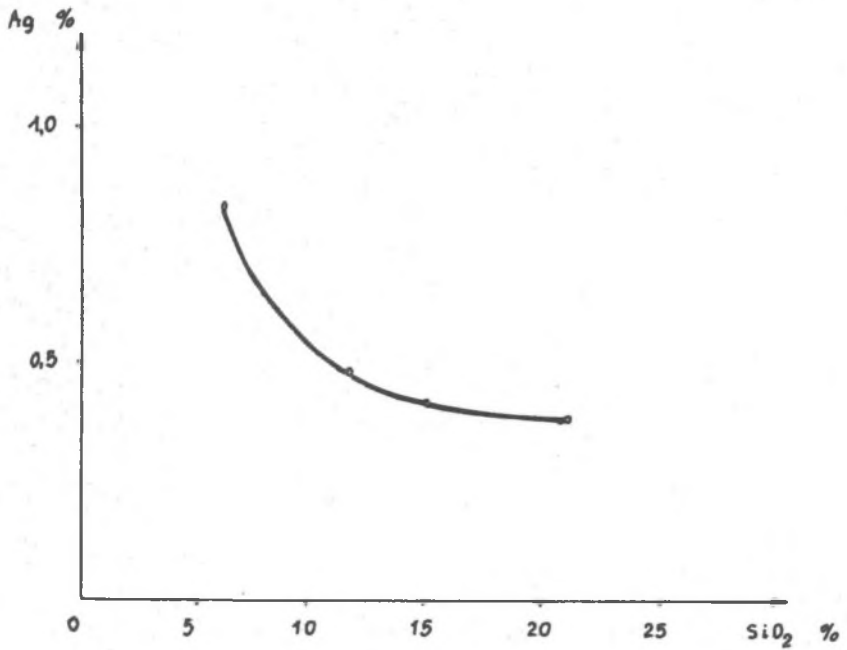
2.1. Układ $\text{PbO-Cu}_2\text{O}$

Wyniki badań rozpuszczalności srebra w układzie $\text{PbO-Cu}_2\text{O}$ zawarte są w tabelicy 2. Widać tu, jak istotny wpływ wywiera zawartość Cu_2O na rozpuszczalność srebra. Straty srebra rosną wprost proporcjonalnie do zawartości Cu_2O , co wyraźnie widać na rys.3.

2.2. Układ PbO-SiO_2

Obecność SiO_2 bardzo korzystnie wpływa na obniżenie rozpuszczalności srebra. Wzrost zawartości SiO_2 w tym układzie powoduje bardzo szybkie zmniejszanie się zawartości rozpuszczonego srebra. Otrzymane wyniki potwierdzają korzystny wpływ krzemionki na obniżenie zawartości srebra w żuźlach, co udowodnili autorzy pracy [1] w przypadku żużli przemysłowych.

Rys.4 ukazuje zależność ilości rozpuszczonego srebra od zawartości SiO_2 w dwuskładnikowym żuźlu PbO-SiO_2 . Wyniki badań przedstawia tabela 3.

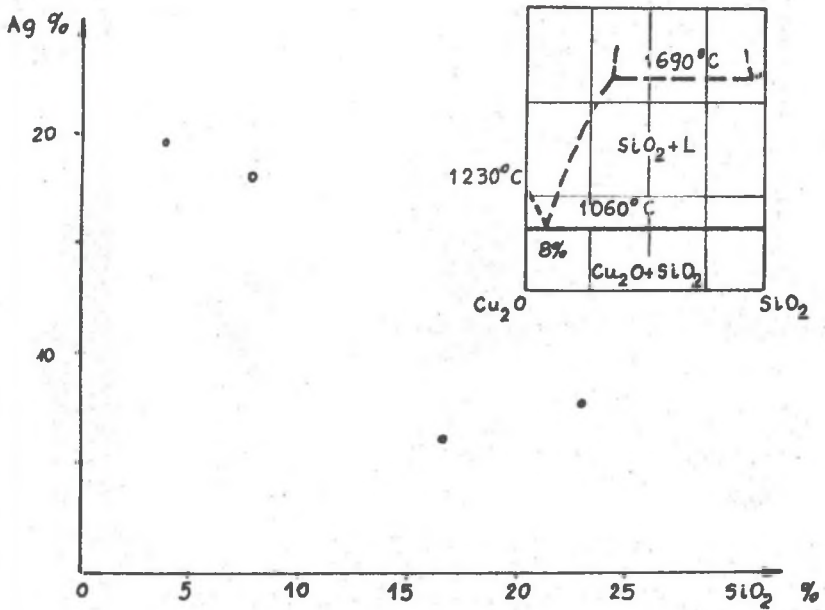


Rys. 4. Wpływ ilości SiO₂ na rozpuszczalność Ag w stopie PbO-SiO₂

Tablica 3

Rozpuszczalność srebra w układzie PbO-SiO₂

| Lp. | składniki wsadu | | | | | | zawartość Ag w żużlu [%] |
|-----|-----------------|------|-----|------|------------------|------|--------------------------------|
| | Ag | | PbO | | SiO ₂ | | |
| | g | [%] | g | [%] | g | [%] | |
| 1 | 3 | 12,3 | 20 | 82,2 | 1,34 | 5,5 | 0,83 |
| 2 | 3 | 11,7 | 20 | 77,8 | 2,69 | 10,5 | 0,48 |
| 3 | 3 | 11,3 | 20 | 75,2 | 3,59 | 13,5 | 0,42 |
| 4 | 3 | 10,6 | 20 | 70,5 | 5,38 | 18,9 | 0,38 |

Rys. 5. Rozpuszczalność Ag w układzie $\text{Cu}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

Tablica 4

Rozpuszczalność srebra w układzie $\text{Cu}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

| Lp. | składniki wsadu | | | | | | zawartość Ag w żuźlu [%] |
|-----|-----------------|------|-----------------------|------|----------------|------|--------------------------------------|
| | Ag | | Cu_2O | | SiO_2 | | |
| | g | [%] | g | [%] | g | [%] | |
| 1 | 6 | 23,1 | 19,2 | 73,8 | 0,8 | 3,1 | 19,63 |
| 2 | 6 | 23,1 | 18,4 | 70,8 | 1,6 | 6,1 | 18,15 |
| 3 | 3 | 11,1 | 20,0 | 74,1 | 4,0 | 14,8 | 6,13 |
| 4 | 3 | 10,3 | 20,0 | 69,0 | 6,0 | 20,7 | 7,75 |

2.3 Układ $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Układ ten przebadano tylko od strony Cu_2O ze względu na to, iż przy zawartościach SiO_2 żuźle te mają zbyt wysokie temperatury topnienia. W układzie tym występuje minimum rozpuszczalności srebra. Jak widać z rys.5, minimum to jest przesunięte w stronę wyższych zawartości krzemionki w stosunku do eutektyki występującej w układzie $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. W tablicy 4 przedstawione zostały wyniki badań tego układu.

3. Podsumowanie

W układach dwuskładnikowych $\text{PbO}-\text{Cu}_2\text{O}$ stwierdzono silny wpływ Cu_2O na wzrost rozpuszczalności srebra w żuźlu oraz silny wpływ SiO_2 na obniżenie rozpuszczalności srebra w żuźlach w układzie $\text{PbO}-\text{SiO}_2$.

Uzyskane wyniki świadczą jedynie o rozpuszczalności srebra w żuźlu, przy założeniu że nie występują straty mechaniczne ze względu na brak warunków do ich powstawania w czasie pomiarów.

Otrzymane dane potwierdzają tezę o występowaniu srebra w żuźlach w postaci jonowej.

Pozytywne zweryfikowanie tej tezy w przypadku żużli przemysłowych miałoby duże znaczenie praktyczne dla wyboru odpowiedniego sposobu zubotania żużli.

LITERATURA

- [1] Stroitelev I.A., Kiersanski J.J., Piestunova N.P.: Cvetnyje Metally, s. 48 (1966),
- [2] Kohlmeyer E.J., Sprenger K., Anorg Z.: Chem., 257, 199 (1948),
- [3] Kohlmeyer E.J.: Chemiker Zeitung, 1079 (1912),
- [4] Kohlmeyer E.J., Henning H., Z. Erzeugung Metallhutenw. 7 (8), 331 (1954),
- [5] Averbuch B.D., Czufarov G.I.: Żurnał fiziczeskoj chemii, 37, XXIII, 1949,
- [6] Bogacz A., Chamer R., Jurzyk E.: Raport serii Sprawozdania nr 4/85, Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rzadkich Politechniki Wrocławskiej i ZDHM Legnica.
- [7] Sprawozdanie IMN nr 3212/83: Ustalenie przyczyn trudno topliwości szlamów anodowych dostarczanych z KGHM "Lubin" i opracowanie sposobu ich usunięcia.

EXAMINATIONS OF SILVER SOLUBILITY IN SLAG

Summary

Review of literature and experiments concerning silver solubility in slags have been presented in this paper. Experimental results of silver solubility in pure PbO , Cu_2O and $\text{PbO-Cu}_2\text{O}$, PbO-SiO_2 , $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$ synthetic slags have been discussed.

Large influence of Cu_2O upon Ag solubility growth has been discovered as well as decrease of Ag contents in slags due to Cu_2O . It has been suggested that silver is present in those slags in ionic form.