

Andrzej JAROSIŃSKI *, Andrzej WÓJTOWICZ*

ANALIZA FAZOWA PRODUKTÓW SPIEKANIA ODPADÓW POCHROMOWYCH

Celem pracy było określenie składu fazowego produktów spiekania różniących się stosunkiem molowym $\text{CaO} : \text{CrO}_3$, a otrzymanych z odpadów pochromowych. W badaniach strukturalnych stosowano analizę mikroskopową, rentgenowską oraz spektrofotometryczną podczerwieni. Na podstawie składu chemicznego i wyników jakościowych analiz fazowych określono ilościowy skład omawianych produktów. Stwierdzono, że zasadniczą fazą produktów spiekania był chromian wapnia w ilości 50%.

1. WSTĘP

Zarówno duża masa powstających odpadów pochromowych, jak i wysoka w nich zawartość chromu w ogólnym bilansie oddziałuje niekorzystnie na ekonomikę procesu wytwarzania chromianu sodu. Kierunki badań nad nową technologią otrzymania chromianu sodu zmierzają do opracowania takich metod wytwarzania, które pozwoliłyby ograniczać ilość odpadów na jednostkę produktu, na stworzenie zamkniętych bezodpadowych procesów technologicznych itp. Optymalnym rozwiązaniem jest zastąpienie rudy chromowej odpadowymi materiałami chromonośnymi. Taki sposób wykorzystania odpadów pochromowych rozwiązuje równocześnie wiele zagadnień technologiczno-ekonomicznych i zapobiega zanieczyszczeniom środowiska.

Niezależnie od pochodzenia odpadów pochromowych, można je przerabiać na związki chromu na drodze hydrometalurgicznej lub kalcynacji (Pawłowski i inni 1986, Kowalski 1990). Ze względu na wymóg stosowania silnych utleniaczy Cr(III) do Cr(VI) hydrometalurgiczna przeróbka chemiczna omawianych odpadów napotyka na różne trudności (oczyszczanie roztworów, nadmierna korozja urządzeń itp.). Z tych też względów na świecie praktycznie związki chromu wytwarza się na drodze kalcynacji surowca chromonośnego z sodą oraz wypełniaczem, którego zadaniem jest nadanie masie reagującej odpowiedniej porowatości, wiązanie zanieczyszczeń, zapewnienie odpowiednio wysokiego interwału tempe-

*Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Politechnika Krakowska, 31-155 Kraków, ul. Warszawska 24.

raturowego procesu spiekania itp. Wybór oraz przydatność danego wypełniacza jest limitowana względami natury technologiczno-ekonomicznej.

Dane eksperymentalne wskazują, że proces utlenienia chromitu wapnia do CaCrO_4 przebiega w atmosferze powietrza w temperaturze poniżej 100°C (Kilau i in. 1984). Dane te świadczą o możliwości przeprowadzenia Cr(III) do Cr(VI) w temperaturach niższych od temperatury stosowanej w klasycznym procesie wytwarzania Na_2CrO_4 .

Potwierdzają to także wyniki badań nad utlenieniem chromu we wsadach sporządzanych z odpadów pochromowych i technicznego tlenku wapnia (Jarosiński, Jarosińska 1992). Odzysk chromu z pogalwanizerskich odpadów pochromowych na drodze kalcynacji w znacznym stopniu zależy od stopnia utleniania Cr(III) do Cr(VI), na który wpływają takie parametry jak skład wsadu, temperatura oraz czas kalcynacji (Pawłowski i in. 1986, Jarosiński, Jarosińska 1982).

Ponadto o wskaźnikach technologicznych, to jest stopniu utlenienia, wydajności procesu, ilości odpadów czy oczyszczaniu roztworu, w znacznej mierze decyduje skład fazowy spieków oraz związane z nim własności fizykochemiczne.

Zadaniem niniejszej pracy było określenie składu fazowego produktów spiekania pogalwanizerskich odpadów pochromowych otrzymanych według metody opisanej w pracy (Jarosiński 1982). Znajomość składu fazowego powinna przyczynić się do wyjaśnienia zależności pomiędzy strukturą spieku a ich właściwościami fizykochemicznymi.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Metodyka badań

W badaniach strukturalnych stosowano analizę mikroskopową, rentgenograficzną oraz spektrofotometryczną w podczerwieni, analogicznie jak w pracy (Jarosiński 1987). Analizy chemiczne wykonano metodami konwencjonalnymi z wyjątkiem analiz na zawartość sodu, który oznaczono za pomocą fotometru płomieniowego.

2. Charakterystyka produktów spiekania

Zasadniczą serię pomiarów wykonano dla trzech spieków otrzymanych przez kalcynację wsadów sporządzonych z pogalwanizerskich odpadów pochromowych i technicznego tlenku wapnia w warunkach opisanych w pracy (Jarosiński, Jarosińska 1992). Proces kalcynacji prowadzono w optymalnej temperaturze 900°C przez okres 4 godzin. Dla celów porównawczych określono skład fazowy spieku chromowego pochodzącego z bieżącej produkcji chromianu sodu (Z.Ch. „Alwerinia”). Skład chemiczny badanych spieków oraz wartości modułów zamieszczono w tabeli 1. Moduły te obliczono według następujących wzorów:

$$M_{Ca} = \frac{[CaO]}{[CrO_3]}, \quad M_{Na} = \frac{[Na_2O]}{[CrO_3]},$$

symbole w nawiasach oznaczają udziały molowe odpowiednich składników w spiekach.

Z danych przedstawionych w tabeli 1 wynikają różnice pomiędzy produktami spiekania otrzymywanymi z pogalwanizerskich odpadów pochromowych i technicznego tlenku wapnia a spiekami przemysłowymi uzyskanymi ze wsadu: ruda chromowa, soda oraz dolomit. Przemysłowe spieki cechują się wartością modułu $M_{Na} = 1,00$ co wskazuje, że ilość sody była wystarczająca do całkowitego związania CrO_3 w chromianie sodu, ale niewystarczająca do pełnego związania CrO_3 i Al_2O_3 w Na_2CrO_4 i $NaAlO_2$.

Zadaniem tlenku wapnia w spiekach przemysłowych jest wiązanie zanieczyszczeń takich jak SiO_2 czy Al_2O_3 oraz Fe_2O_3 .

W przypadku produktów spiekania pogalwanizerskich odpadów pochromowych wartości modułów M_{Na} były znacznie niższe, rzędu 0,12, natomiast spieki te różniły się między sobą w sposób istotny wartościami M_{Ca} . Stopień utlenienia chromu dla badanych spieków o module $M_{Ca} > 1$ jest porównywalny ze stopniem utlenienia chromu uzyskanym dla przemysłowych osadów. Stopień rozkładu, charakteryzujący rozpuszczalność związków Cr(VI) zawartych w spiekach wynosi średnio ok. 12%. Dlatego też, zgodnie z założeniami przedstawionymi w pracy (Jaro-

Tabela 1. Skład chemiczny produktów spiekania pogalwanizerskich odpadów pochromowych oraz przemysłowych spieków chromowych (% wag.)

Lp.	Składnik	Nr badanego spieku			Spiek przemysłowy
		1	2	3	
1	$(CrO_3)_{H_2SO_4}$	39,8	42,8	41,3	25,0
2	$(CrO_3)_{H_2O}$	6,9	6,5	5,8	–
3	Cr_2O_3	14,2	7,1	6,3	4,6
4	CaO	26,1	30,6	33,6	18,2
5	SiO_2	0,6	0,5	0,5	3,6
6	Fe_2O_3	6,7	5,5	5,2	7,5
7	Al_2O_3	3,2	2,2	2,2	3,9
8	MgO	2,3	2,0	2,0	16,8
9	Na_2O	4,4	4,1	3,8	19,3
10	SO_3	2,2	2,0	2,0	–
11	M_{Ca}	0,797	1,048	1,210	–
12	M_{Na}	0,118	0,127	0,121	1,00
13	α	68,0	82,1	83,3	80,4
14	β	11,4	12,5	11,7	–

siński, Jarosińska 1992), podstawowym składnikiem powinien być chromian wapnia.

3. BADANIA FAZOWE

Analiza mikroskopowa wykazała, że zarówno spiek przemysłowy, jak i produkty spiekania pogalwanizerskich odpadów pochromowych są zróżnicowane pod względem granulometrycznym oraz składu mineralnego. Zasadniczą masę badanych spieków stanowi substancja o rozmiarach ziarn poniżej $5\text{ }\mu\text{m}$ o barwach pomiędzy kolorem brunatnym a szarym. W masie próbek tkwią także niewielkie samodzielne ziarna oraz mikrokryształiczne agregaty. Drobne i mikrokryształiczne, a częściowo izotropowe ma tło we wszystkich przypadkach zabarwienie żółte pochodzące od chromianu wapnia oraz Na_2CrO_4 . Agregaty są przeważnie szare i miejscami zielonkawe o wysokim współczynniku załamania światła. Prawdopodobnie jest to chromit wapnia. Obecności tego minerału nie stwierdzono w spiekach przemysłowych. W skład tych mikrokryształicznych agregatów wchodzi siarczan wapnia oraz inne fazy niezidentyfikowane metodami optycznymi. Podrzędnie występuje hematyt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w postaci samodzielnych ziarn, barwy brunatnej z ciemnymi obwódkami. Tych dwóch ostatnich faz nie stwierdzono w spiekach przemysłowych, natomiast zawierają one anizotropowy brownmillerit oraz peryklaz izotropowy o wysokim współczynniku załamania światła.

Wyniki analizy rentgenowskiej badanych spieków otrzymanych w pogalwanizerskich wskazują na obecność tylko dwóch faz: Na_2CrO_4 i CaCrO_4 . Przykładowo na rys. 1. przedstawiono dyfraktogram dla spieku nr 2.

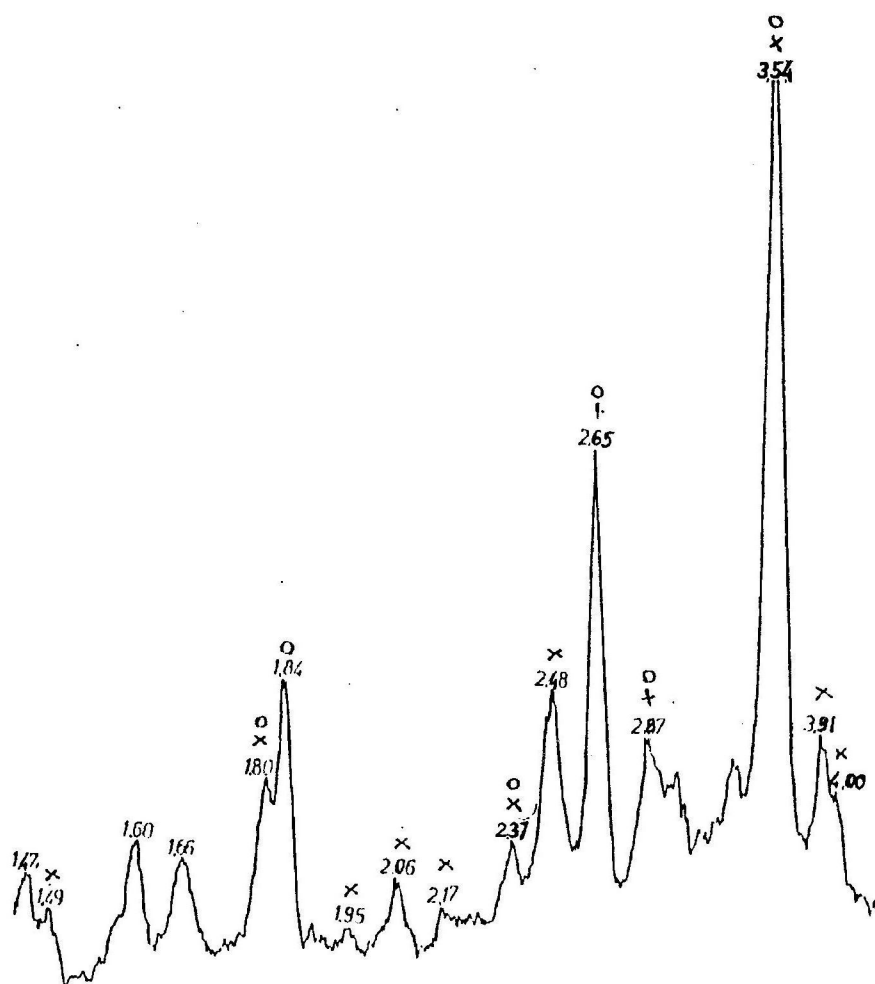
W celu bliższego wnikięcia w skład fazowy omawianych spieków wykonano badania uzupełniające. Wyodrębniono 2 frakcje: rozpuszczalną oraz nierozpuszczalną w metanolu. We frakcji nierozpuszczalnej stwierdzono obecność chromitu wapnia, chromianu wapnia oraz siarczanu wapnia (rys. 2)

Również analiza spektrofotometryczna w podczerwieni (rys. 3) potwierdziła, że zasadniczym składnikiem spieków jest chromian wapnia o czym świadczą charakterystyczne pasma absorpcji 900 cm^{-1} . Pasma absorpcji 640 i 680 cm^{-1} świadczą o obecności CaCrO_4 , pasmo zaś 1120 cm^{-1} jest charakterystyczne dla siarczanu wapnia.

Analiza rentgenowska spieków przemysłowych potwierdziła obecność peryklazu, brownmillerytu, chromianu sodowego oraz ortokrzemianu wapniowego.

4. OMÓWIENIE I PODSUMOWANIE WYNIKÓW

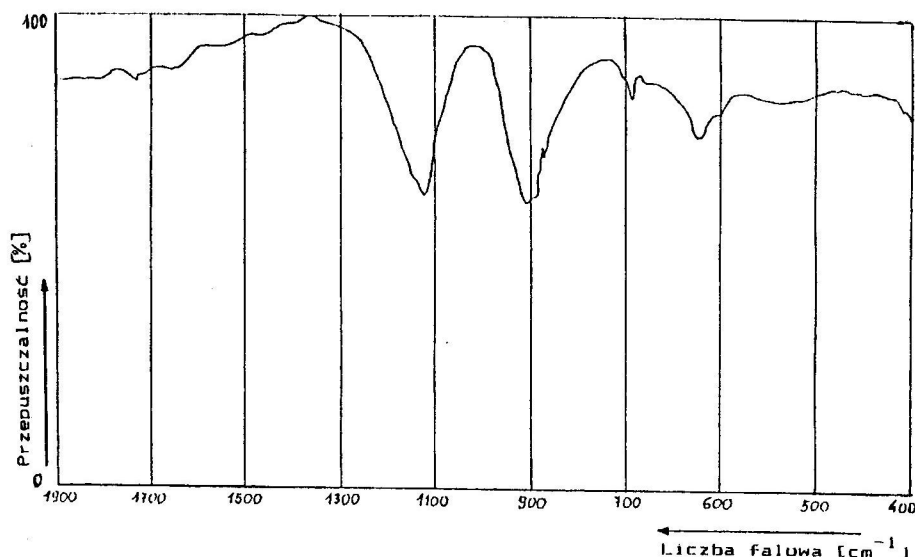
Na podstawie badań stwierdzono zasadniczą różnicę pomiędzy produktami spiekania pogalwanizerskich odpadów pochromowych a spiekami przemysłowymi.



Rys. 1. Dyfraktogram spieku nr 1. Fazy: x – CaCrO_4 , o – Na_2CrO_4

mi. Stopień utlenienia chromu dla obu rodzajów spieków jest podobny. W przypadku spieków otrzymanych z pogalwanizerskich odpadów pochromowych stopień utleniania zależy od stosunku molowego $\text{CaO} : \text{CrO}_3$. W przypadku stosunku $\text{CaO} : \text{CrO}_3 > 1$ stopień utlenienia wynosi około 82%.

W przypadku spieków przemysłowych składnikiem podstawowym jest chromian sodu. Oprócz tej fazy chrom występuje jeszcze w postaci chromianu wapnia oksychromitu wapnia oraz nieprzereagowanego spinelu FeCr_2O_4 . W spiekach o wysokim module M_{Ca} chrom występuje w postaci chromianu wapnia, chromianu sodu oraz chromitu wapnia.



Rys. 2. Widmo absorpcyjne produktu spiekania nr 3

Na podstawie składu chemicznego i wyników jakościowych badań fazowych określono przybliżony skład fazowy produktów spiekania odpadów pochromowych przy następujących założeniach :

1. Przyjęto, że CrO_3 rozpuszczalne w metanolu występuje w postaci chromianu sodu, gdyż rozpuszczalność chromianu wapnia jest stosunkowo mała – iloczyn rozpuszczalności $L = 7,1 \cdot 10^{-4}$.

2. Wzrost rozpuszczalności CrO_3 w roztworze kwasu siarkowego w stosunku do jego rozpuszczalności w wodzie wynika z rozpuszczalności CaCrO_4 . Z danych (Awierbuch i in. 1967) wynika, że pozostałe związki chromu nie powinny się rozpuszczać w tych warunkach.

3. Cr_2O_3 zawarte w spiekach jest związane w CaCr_2O_4 . Założenie takie jest usprawiedliwione tym, że na drodze analizy fazowej nie stwierdzono innych faz zawierających chrom Cr(III) .

4. Przyjęto, że cały SO_3 pochodzi od fazy siarczanu wapnia.

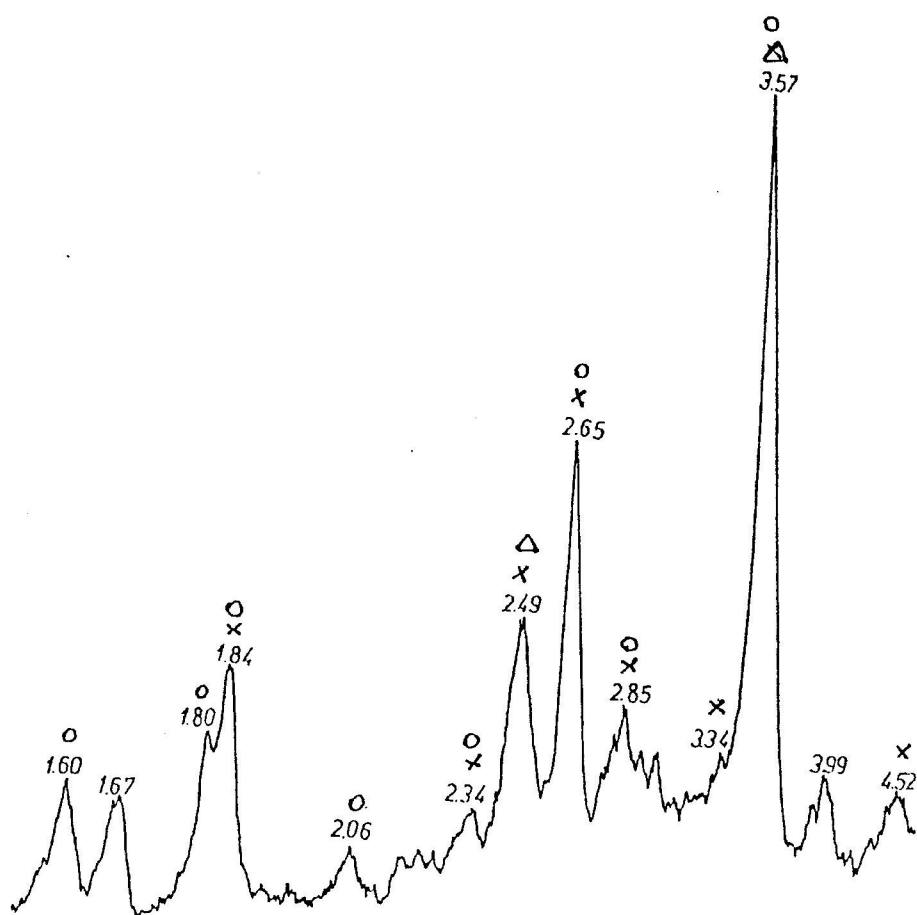
5. Przyjęto, że całe żelazo występuje w postaci hematytu.

Skład fazowy badanych spieków przedstawiono w tabeli 2.

Z przeprowadzonych badań wynika, że ponad 50 % wag. spieku stanowi chromian wapnia. Należy podkreślić, że cały chrom zawarty w pogalwanizerskich odpadach pochromowych w postaci wodorotlenku chromowego przereagował na związki chromu wymienione w tabeli 2. Jednakże z technologicznego punktu widzenia znaczenie mają dwie fazy chromowe, a mianowicie chromianu sodu oraz chromianu wapnia. Udział tych faz w spieku wynosi ponad 60% wag. W spiekach

Tabela 2. Przybliżony ilościowy skład fazowy badanych produktów spiekania odpadów pogalwanizerskich

Lp.	Faza	Nr badanego spieku Udział wagowy [%]		
		1	2	3
1	CaCrO_4	51	56	55
2	Ca_2CrO_4	19	1,7	9
3	Na_2SO_4	11	10	9
4	Ca_2SO_4	4	3	3
5	Fe_2O_3	7,7	5	

Rys. 3. Dyfraktogram frakcji nierozpuszczalnej w metanolu uzyskanej ze spieku nr 2, fazy: x – CaCr_2O_4 , o – CaCrO_4 , Δ – CaSO_4

występuje nieznaczna ilość anhydrytu, który w zetknięciu z wodą w obecności soli chromowych dość szybko przechodzi w gips.

LITERATURA

- AWIERBUCH T., PAWŁOW P. (1969), *Technologia związków chromu*, Chimija, Leningrad.
- JAROSIŃSKI A. (1987), *Skład fazowy i właściwości fizykochemiczne unieszkodliwionego odpadu pochromowego*, *Chemia Stosowana*, 4, 611–617.
- JAROSIŃSKI A., JAROSIŃSKA K. (1992), *Możliwości otrzymywania chromianu sodu z odpadów chromowych*, *Czasopismo Techniczne*, Z.1 Ch., 48–53.
- KILAU H.W., SHAD J.D. (1984), *Preventing chromium leaching from waste slag exposed to simulated acid precipitation: A laboratory study* Bureau of Mines Report of Investigations 8878.
- KOWALSKI Z. (1990), *Niskoodpadowe technologie. Rozwiązanie modelowe i metodyka oceny na przykładzie chromianu sodowego i innych związków chromu*, *Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej. Chemia* z. 51.
- PAWŁOWSKI L., BOLTO B.A., KOTOWSKI M., MC NEILL (1986), *Odzyskiwanie chromu z odpadów*, *Przemysł Chemiczny*, 3, 119–123.

Jarosiński A., Wójtowicz A., (1995), Phase analysis of sintering products of chromium bearing waste, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 29, 119–126 (Polish text).

The aim of this work was to determine the phase composition of sintering products with varying $\text{CaO} : \text{CrO}_3$ molar ratio and produced from chromium bearing wastes. The microscopic analysis, X-ray diffraction, and infrared spectroscopy methods were applied determine the structure of the phases. On the basis of the chemical composition and qualitative results of the phase analysis the quantitative composition of discussed products was determined. It was found that the essential phase of the sintering products was calcium chromate in the amount of more than 50%.