

VLADISLAV MATKOVIĆ, BRANISLAV MARKOVIĆ,  
MIROSLAV SOKIĆ, VASO MANOJLOVIĆ

Originalni naučni rad  
UDC:669.76.054.1

## Valorizacija olova iz međuprodukata rafinacije bizmuta postupkom metalotermijske redukcije

U procesu rafinacije bizmuta, hlorovanjem legure Bi-Pb (bizmut pena) Kroll-Bettertonovim procesom kao međuprodukt pojavljuje se olovo-hlorid. Predmet ovog rada je valorizacija olova iz pomenutog međuprodukta postupcima aluminotermije i cinkotermije. Pored olova pomenutim postupcima dobijaju se glinica tehničkog kvaliteta (aluminotermija) i cinkhlorid (cinkotermija). Za ispitivanja su korišćeni sekundarni aluminijum i cink različite krupnoće. Ispitan je uticaj temperature, vremena, krupnoće reducenta i brzine mešanja (cinkotermija) na stepen iskorišćenja olova i definisani optimalni parametri procesa. Stepenn iskorišćenja sirovog olova (98%Pb) iznosi 95-98% u slučaju aluminotermije i 85-90% u slučaju cinkotermije. Dobijeno sirovo olovo prerađuje se u rafinerijama olova. Glinica tehničkog kvaliteta ima primenu u keramičkoj industriji dok se cinkhlorid hidrometalurški tretira u cilju dobijanja 50%-nog rastvora cink-hlorida.

**Ključne reči:** olovo-hlorid, aluminotermija, cinkotermija, glinica, cink-hlorid, olovo

### 1. UVOD

U proizvodnji bizmuta hlornim postupkom nastaje olovo-hlorid (PbCl<sub>2</sub>) kao međuprodukt, pri čemu znatne količine olova bivaju zarobljene. Ova činjenica poskupljuje proces dobijanja olova kao i tehnologiju dobijanja bizmuta [1,2]. U RMHK "Trepča" godišnje se rafinacijom bizmuta dobijalo oko 2500 t olovo-hlorida. Pošto je prosečan sadržaj olova u olovo-hloridu 72,5%, to se hloridom zarobi oko 1800 t olova.

Bilo je mnogo pokušaja da se iznađe tehničko-tehnološko rešenje kojim bi se iskoristilo olovo iz hlorida olova [3,4]. Između ostalog vršena su istraživanja redukcije olovo-hlorida pomoću kalcijum-karbonata i sode, kao i redukcije saturacionim muljem iz fabrika za proizvodnju šećera. Ova istraživanja vršena su u laboratorijskom i poluindustrijskom obimu. Obzirom da nijedna od ovih isprobanih metoda nije dala odgovarajuće tehno-ekonomske efekte, kao i zadovoljavajuće efekte zaštite ekosistema od degradacije, pokušalo se sa primenom metalotermijskih postupaka.

Metalotermijski postupci dobijanja metala predstavljaju redukciju metalnog jedinjenja sa drugim neplemenitijim metalom [5, 6] i baziraju na reakciji opšteg tipa



Metalna jedinjenja koja se redukuju su najčešće oksidi, hloridi i fluoridi [7-10]. Kao redukciona sredstva najčešće se koriste: natrijum, kalijum, magnezijum, kalcijum, aluminijum i silicijum [11].

*Adresa autora: Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86, Beograd, Srbija*

*Primljeno za publikovanje: 06. 04. 2014.*

*Prihvaćen za publikovanje: 20. 06. 2014,*

Izbor reducenta za redukciju metalnih hlorida zavisi u prvom redu od termodinamičkih karakteristika sistema. Kao što je već poznato, reakcija

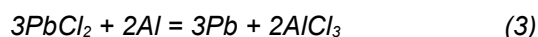


se odvija u željenom pravcu samo onda kada je vrednost standardne Gibsove energije manja od nule.

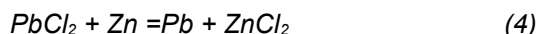
Nasuprot neplemenitim metalima natrijumu, magnezijumu, kalcijumu i aluminijumu, za redukciju se može koristiti i relativno plemenit cink. Tako npr., prve količine visoko čistog silicijuma i germanijuma dobijene su redukcijom njihovih hlorida sa veoma čistim cinkom. Hloridi niobijuma i tantaluma mogu se, takođe, redukovati cinkom. Dobijene legure sa cinkom mogu se lako rafinisati isparavanjem cinka.

### 2. EKSPERIMENTALNI POSTUPAK

Na osnovu termodinamičkih podataka koji karakterišu hemijsku aktivnost hlora prema pojedinim metalima, može se pretpostaviti da se proces metalotermijske redukcije olovo-hlorida aluminijumom odvija prema jednačini



a cinkom prema jednačini

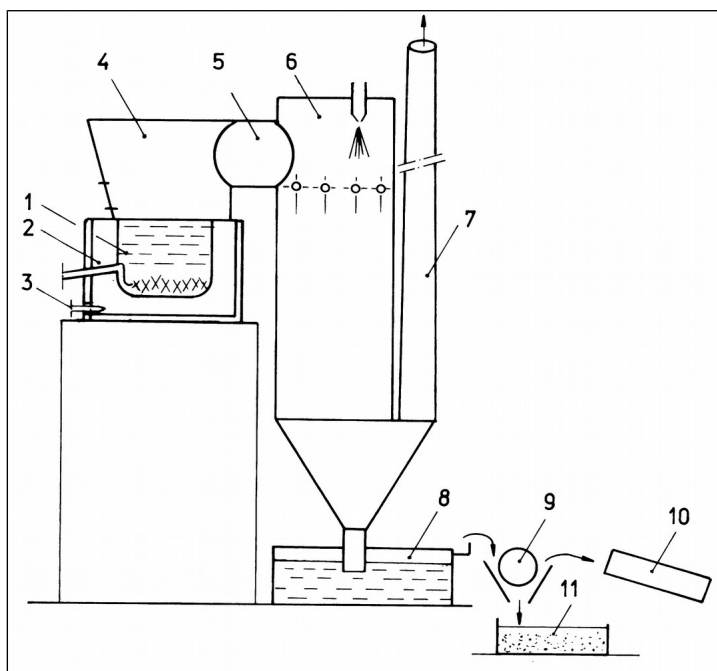


što je potvrđeno preliminarnim, a u drugoj fazi i sistematskim laboratorijskim istraživanjima.

Za eksperimentalna istraživanja korišćen je olovo-hlorid sledećeg hemijskog sastava u (%): Pb-72.5, Fe-2.45, Bi-0.650, Ag-0.025, As-0.010, Sb-0.025, Cd-0.001 i Zn-0.001. Kao reducent korišćen je sekundarni aluminijum, odnosno sekundarni cink. Ispitan je uticaj temperature i vremena na

stepen redukcije i iskorišćenje olova. Primećeno je da oblik korišćenog sekundarnog aluminijuma (prah i komadići), odnosno cinka (trake, komadi i prah) takođe utiču na stepen redukcije.

Ispitivanje procesa redukcije olovo-hlorida aluminijumom vršeno je na poluindustrijskom postrojenju prikazanom na slici 1.



Slika 1 - Poluindustrijsko postrojenje za preradu olovo-hlorida postupkom aluminotermije

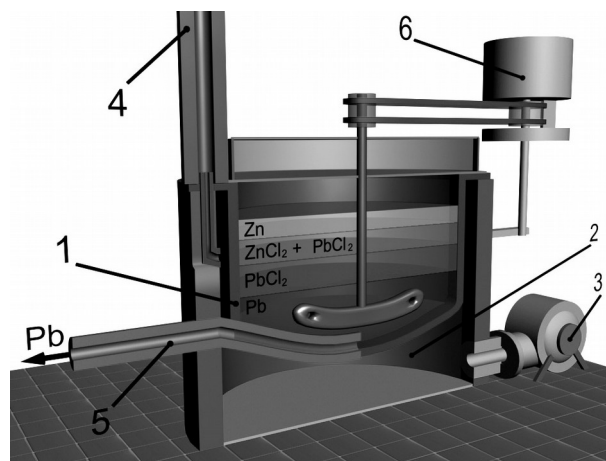
Postrojenje se sastoji iz: metalnog livenog lonca (1) smeštenog u ložište (2) koje je snabdeveno gorionikom (3). Na lonac je postavljena komora za sakupljanje gasova (4), povezana sa gasovodom (5) i skruberom snabdevenim injektorima i raspršivačima (6). Gasovi iz skrubera su puštani u atmosferu kroz dimnjak (7). Na donjoj strani skrubera postavljen je vodeni zaptivač koji je služio i kao taložnik (8). Preliv taložnika je povezan sa filterom (9). Čvrsta faza je odvođena u peć za kalcinaciju (10), dok je tečna faza odlazila u neutralizacionu jamu (11).

U toku prerade doziranje olovo-hlorida i aluminijuma vrši se kroz otvor na komori za sakupljanje gasova. Reakcija između olovo-hlorida i aluminijuma je intenzivna, naročito ako je aluminijum u obliku praha ili strugotine, pa se dodaje u porcijama. Olovo nastalo u procesu redukcije zbog razlike u specifičnoj težini pada na dno lonca odakle se pomoću sifona ispušta iz peći.

Ispitivanje procesa redukcije olovo-hlorida cinkom vršeno je na postrojenju prikazanom na slici 2.

Poluindustrijsko postrojenje se sastoji iz livenog lonca (1) smeštenog u ložište peći (2), koje je snabdeveno gorionikom (3). Ložište peći je povezano sa dimnjakom (4) za odvod gasova od sagorevanja. Na dnu livenog lonca se nalazi otvor (5) za sifonsko izlivanje tečnog olova. Peć za topljenje je snabdevena mešalicom sa reduktorom

(6), radi omogućavanja boljeg kontakta između olovo-hlorida i cinka



Slika 2 - Poluindustrijsko postrojenje za preradu olovo-hlorida postupkom cinkotermije

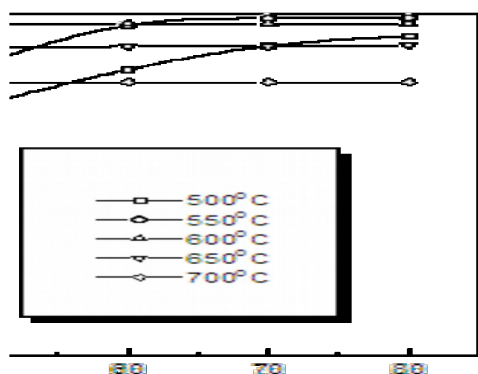
Prilikom izvođenja eksperimenta najpre se u peć unese olovo-hlorid i zagreva iznad temperature topljenja (774K). Potom se u rastopljeni olovo-hlorid dodaje cink u porcijama uz kontinuirano mešanje. Olovo nastalo u procesu redukcije usled razlike u specifičnoj težini pada na dno lonca. Nastali cink-hlorid, koji u sebi sadrži znatnu količinu olovo-hlorida, izdvaja se na površini rastopa i povremeno uklanja iz lonca. Potom se smeša cink-hlorida i olovo-hlorida rastvara u vodi. Nerastvoran

olovo-hlorid se vraća u proces na topljenje, a rastvor cink-hlorida dalje tretira hidrometalurški radi dobijanja komercijalnog proizvoda (50%-ni rastvor  $ZnCl_2$ ).

Na prikazanim poluindustrijskim postrojenjima bilo je moguće utvrditi sve relevantne tehničko-tehnološke parametre za projektovanje industrijskog postrojenja.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

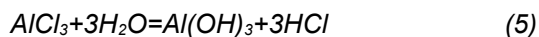
Rezultati izvedenih istraživanja uticaja temperature i vremena i oblika korišćenog aluminijuma na stepen radukcije olovo-hlorida postupkom aluminotermije prikazani su na slikama 3 i 4.



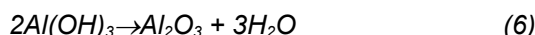
Slika 3 - Zavisnost stepena iskorišćenja olova od temperature i vremena postupkom aluminotermije

Laboratorijska istraživanja su pokazala da je proces redukcije iznad tačke topljenja olovo-hlorida 774K (501°C) potpun, a da je na temperaturama iznad 933K (660°C) jako intenzivan (čak eksplozivan) i veoma ga je teško kontrolisati. Na temperaturama iznad tačke topljenja aluminijuma, iskorišćenje olova opada. Ovo se tumači činjenicom da je pri ovim temperaturama napon para olovo-hlorida prilično visok pa su gubici izazvani isparavanjem znatni i veći su ukoliko je temperatura viša. Međutim, najveći deo gubitaka nastaje mehaničkim odnošenjem reaktanata sublimatom aluminijum-hlorida ( $AlCl_3$ ). Laboratorijskim istraživanjima je utvrđeno da stvoreni aluminijum-hlorid sublimiše u momentu nastajanja što je i razumljivo, jer je tačka sublimacije aluminijum-hlorida 456K (183°C), a proces se odvija na temperaturama 823-873K (550-600°C).

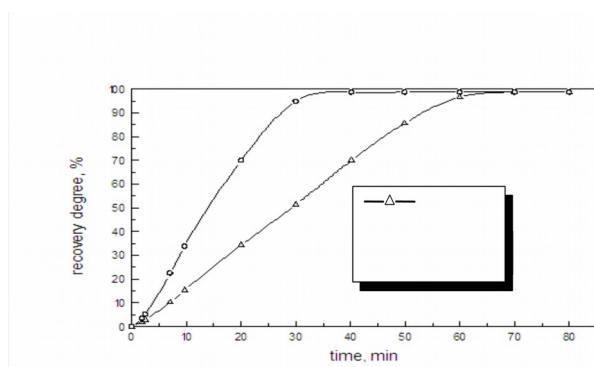
Nastali aluminijum-hlorid posle hlađenja reaguje sa vlagom iz vazduha, dajući aluminijum-hidroksid i hlorovodoničnu kiselinu. Proces je definisan jednačinom (5)



Posle toga, aluminijum-hidroksid se prenosi u peć za kalcinaciju, gde se dobija glinica prema sledećoj jednačini:



Ova činjenica ukazuje da je za preradu većih količina olovo-hlorida na ekološki prihvatljiv način potrebno primeniti odgovarajuća tehničko-tehnološka rešenja.

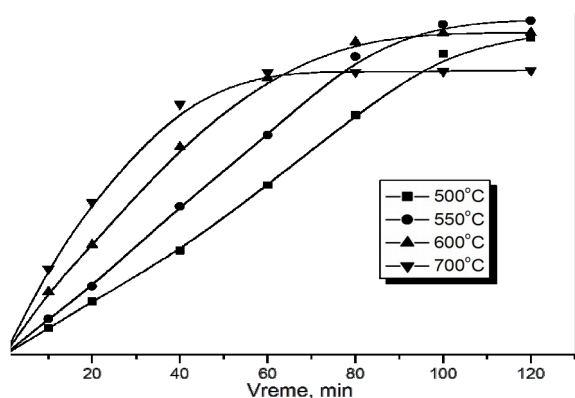


Slika 4 - Zavisnost stepena iskorišćenja olova od vremena i oblika korišćenog aluminijuma

Analizom odnosa datih jednačinom (3) uočljivo je da se sa utrošenim 1 kilogramom aluminijuma moguće dobiti 11,5 kilograma olova. Kada se ovome doda da se za redukciju upotrebljava otpadni (sekundarni) aluminijum, onda je ekonomičnost ovog procesa lako uočljiva. Ovome treba dodati da se energija troši veoma malo, jer je proces definisan jednačinom (3) egzoterman.

Nastalo olovo usled razlike u specifičnoj težini pada na dno kazana odakle se pomoću sifona ispušta iz peći. Tokom ispitivanja parametara rada postrojenja prerađeno je oko 5t olovo-hlorida, pri čemu je dobijeno olovo sledećeg sastava (%): Fe-0,040, Bi-0,950, Ag-0,0282, As-0,023, Sb-0,032, Cd-<0,001, Zn-<0,001. Kao sporedni produkt u procesu se dobija i glinica komercijalnog kvaliteta.

Rezultati ispitivanja uticaja temperature i vremena na stepen radukcije olovo-hlorida cinkom prikazani su na slici 5.

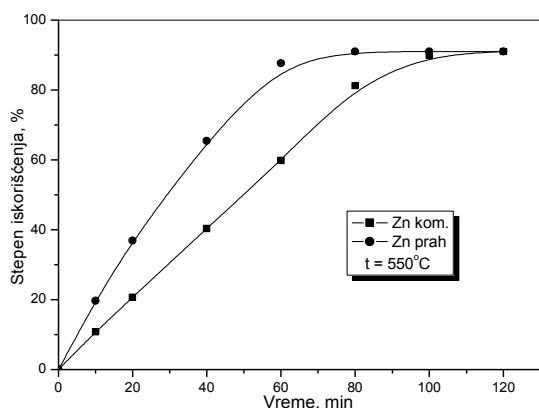


Slika 5 - Zavisnost stepena iskorišćenja olova od temperature i vremena postupkom cinkotermije

Ispitivanja su pokazala visok stepen redukcije na temperaturama iznad tačke topljenja olovo-hlorida. Najviša iskorišćenja na olovu se postižu na temperaturama neposredno iznad temperature topljenja olovo-hlorida pri vremenu redukcije od 120 min i optimalnoj brzini mešanja od 60 o/min. Povećanjem temperature brzina reakcije se povećava, ali se smanjuje iskorišćenje olova. Ovo se tumači činjenicom da su pri ovim temperaturama naponi pare olovo-hlorida i cinka prilično visoki, pa su gubici izazvani isparavanjem znatni i rastu sa porastom temperature.

Proces redukcije je kontinuiran i njegova brzina sa reguliše brzinom dodavanja cinka i odvođenjem produkata reakcije ( $ZnCl_2$  i Pb) iz reakcionog prostora.

Na slici 6 je prikazan uticaj granulacije cinka na brzinu i stepen redukcije.



Slika 6 - Zavisnost stepena iskorišćenja olova od oblika korišćenog cinka

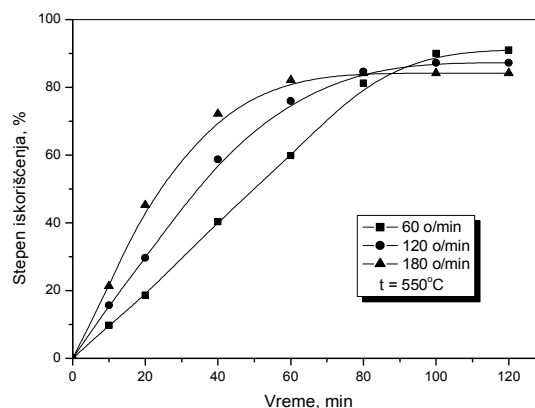
Stepen iskorišćenja olova se neznatno povećava ako se kao reducent koristi cink prah, dok brzina reakcije značajno raste. Ovo se objašnjava boljim

kontaktom između cinka i rastopljenog olovo-hlorida.

Da bi se hemijska reakcija u sistemu  $PbCl_2$ -Zn odvijala zadovoljavajućom brzinom, naophodno je obezbediti što bolji kontakt komponenata reakcije. Na slici 7 je prikazan uticaj brzine mešanja na stepen iskorišćenja olova.

Povećanjem brzine mešanja dolazi do povećanja brzine reakcije zbog boljeg kontakta cinka i olovo-hlorida. Istovremeno dolazi do smanjenja iskorišćenje olova, jer sa povećanjem brzine mešanja intenzivnije isparavaju obe komponente.

Nastalo olovo, usled razlike u specifičnoj težini pada na dno lonca, odakle se pomoću sifona ispušta iz peći. Tokom ispitivanja parametara rada postrojenja prerađeno je oko 10 t olovo-hlorida, pri čemu je dobijeno sirovo olovo sa sadržajem nečistoća (%): Fe-0.035, Bi-0.90, Ag-0.030, As-0.015, Sb-0.030, Zn-0.2 i Cd<0.001. Kao sporedni produkt u procesu se dobija i 50%-ni rastvor cink-hlorida komercijalnog kvaliteta.



Slika 7 - Zavisnost stepena iskorišćenja olova od brzine mešanja

Prerodom olovo-hlorida postupkom aluminotermije dobijeno je olovo i glinica tehničkog kvaliteta, uz visok stepen iskorišćenja olova. Rezultati istraživanja prerade olovo-hlorida postupkom cinkotermije pokazuju bolje ekonomske efekte, bolju i lakšu kontrolu procesa i smanjeno zagađenje životne sredine [12].

#### 4. ZAKLJUČAK

Detaljnim ispitivanjima određeni su optimalni parametri redukcije olovo-hlorida aluminotermijskim i cinkotermijskim postupkom.

U slučaju aluminotermije optimalna temperatura redukcije nalazi se u opsegu 550-600°C, a stepen iskorišćenja iznosi 95-98%. Sa porastom temperature preko 600°C brzina reakcije raste, dok stepen iskorišćenja olova opada. Ukoliko tempe-

ratura poraste preko 660°C (iznad tačke topljenja aluminijuma) reakcija postaje vrlo intenzivna tako da ju je vrlo teško kontrolisati, a gubici premašuju 20%. Brzina reakcije takođe raste u temperaturnom intervalu 550-600°C ukoliko se koristi praškasti aluminijum, zbog razvijene površine. U ovom slučaju postaje neophodno dodavanje aluminijuma da bi se reakcija držala pod kontrolom. Pored sirovog olova sledećeg sastava

(%):Fe-0,040, Bi-0,950, Ag-0,0282, As-0,023, Sb-0,032, Cd-<0,001, Zn-<0,001, kao sporedni produkt dobija se i glinica zadovoljavajućeg kvaliteta.

Kod cinkotermijskog postupka optimalna temperatura redukcije kreće se u opsegu 550-600°C, a stepen iskorišćenja iznosi 85-90%. Sa porastom temperature redukcije iznad 600°C brzina redukcije raste, dok stepen iskorišćenja olova opada zbog povećanog isparavanja olovo-hlorida i cinka.

Uticao granulacije cinka koji se koristi za redukciju pokazuje da sa smanjenjem krupnoće cinka brzina redukcije raste usled povećanja reakcionih površina. Na povećanje brzine redukcije utiče i povećanje brzine mešanja. Istovremeno sa povećanjem brzine mešanja povećava se isparavanje olovo-hlorida i cinka i smanjuje iskorišćenje olova. Imajući to u vidu, optimalna brzina mešanja je oko 60 o/min.

U procesu redukcije dobijeno je sirovo olovo sledećeg sastava u (%): Fe-0.035, Bi-0.90, Ag-0.030, As-0.015, Sb-0.030, Zn-0.2 i Cd<0.001. Kao sporedni produkt dobijen je i 50%-ni rastvor cink-hlorida komercijalnog kvaliteta.

#### Zahvalnica

Rezultati prikazani u radu predstavljaju deo istraživanja na projektu TR34023 čiju realizaciju finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

#### LITERATURA

- [1]R. Vračar, B. Nikolić, (1995), Ekstraktivna metalurgija olova, Naučna knjiga, Beograd, 206.
- [2]R. Vračar, Lj. Jakšić, (2001), Sekundarna metalurgija olova, Fakultat tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica.
- [3]I. F. Hudjakov, A. P. Doroshkevich, S. V. Karelov, (1987), Metallurgy of secondary nonferrous metals, Metallurgy, Moscow.
- [4]P. M. Smirnov, (1977), Lead refining and Semiproducts Processing, Metallurgy, Moscow.
- [5]C.B. Alcock, (2001), [Chapter 13 - Extraction metallurgy](#), Thermochemical Processes, 323-350.
- [6]Stanislav S. Naboychenko, (2009), [Chapter 8 - Reduction methods of powder production](#), Handbook of Non-Ferrous Metal Powders, 163-180.
- [7]M.R. Parsa, M. Soltanieh, (2011), [On the formation of Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> intermetallic compound by aluminothermic reduction of nickel oxide](#), Materials Characterization, Volume 62, Issue 7, 691-696.
- [8]K.U. Nair, T.K. Mukherjee, C.K. Gupta, (1975), [Production of tantalum metal by the aluminothermic reduction of tantalum pentoxide](#) Journal of the Less Common Metals, Volume 41, Issue 1, 87-95.
- [9]J. Haidar, S. Gnanarajan, J.B. Dunlop, (2009), [Direct production of alloys based on titanium aluminides](#) Intermetallics, Volume 17, Issue 8, 651-656.
- [10]Stefan Luidold, Helmut Antrekowitsch, Robert Ressel, (2007), [Production of niobium powder by magnesiothermic reduction of niobium oxides in a cyclone reactor](#), International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Volume 25, Issues 5-6, 423-432.
- [11]B. Đurković, D. Đurković, (1991), Metalurgija retkih metala, TMF, Beograd, 43-54.
- [12]B. Nikolić, (2002), Aerozagadenost u metalurgiji olova, IHTM, Beograd, 115.

#### ABSTRACT

##### RECOVERY OF LEAD FROM BY-PRODUCTS OF THE BISMUTH REFINING BY METALLOTHERMIC REDUCTION TREATMENTS

*In the refinement process of bismuth by chlorinating of Bi-Pb alloy (Kroll-Betterton process) as a by-product lead chloride is formed. This study was focused on the lead valorization from PbCl<sub>2</sub> by aluminothermic and zincothermic reduction. Besides lead, as a main product, during aforementioned process technical grade alumina (aluminothermic reduction) and ZnCl<sub>2</sub> (zincothermic reduction) were also obtained. The secondary aluminium and zinc of different granulometry were used as a reductant. The effect of temperature, time, granulometry of reductants and stirring speed (zincothermic reduction) on the lead recovery was investigated. Based on the experimental results, the optimal process parameters were defined. Recovery of crude lead (containing 98%Pb) was in the range 95-98% for aluminothermic reduction and 85-90% for zincothermic reduction. The crude lead can be further processed in lead smelters.*

*Technical grade alumina was used in ceramic industry, while zinc-chloride is suitable for hydrometallurgical treatment giving 50 % solution of zinc-chloride as the final product.*

**Key words:** lead chloride, aluminothermic reduction, zincothermic reduction, alumina, zinc-chloride, lead

*Scientific paper*

*Received for Publication: 06. 04. 2014.*

*Accepted for Publication: 20. 06. 2014.*