

ZYGMUNT KOWALSKI\*, ZBIGNIEW WZOREK\*\*,  
KAROL KONECZNY\*\*\*, JOANNA KULCZYCKA\*\*\*\*

## **Rola obróbki wstępnej surowców chromonośnych w procesie otrzymywania chromianu(VI) sodu**

### Słowa kluczowe

Błoto pochromowe, chrom, chromian sodu, ekstrakcja, filtracja, kalcynacja, ługowanie, metody otrzymywania chromianu sodu, obróbka surowców chromonośnych, recykulacja, ruda chromowa

### Streszczenie

W artykule zaprezentowano rozważania nad znaczeniem, jakie w procesie otrzymywania chromianu sodu odgrywa obróbka wstępna surowców chromonośnych. W części wprowadzającej pracy wskazano podstawowe powody przeprowadzenia analizy — zagrożenia, jakie przemysł chemiczny stanowi dla środowiska naturalnego oraz szanse poprawy obecnej sytuacji, które upatruje się w trwałym i systematycznym rozwoju technologii minimalizującej negatywne oddziaływanie procesów wytwórczych. Przedstawiono również pokrótce dotychczasowy dorobek teoretyczny, jak i doświadczenia praktyczne związane z omawianą tematyką. W opisie części doświadczalnej sformułowano niezbędne założenia, dokonano specyfikacji użytych materiałów i składu wsadów chromianowych oraz określono metodykę, sposób i warunki przeprowadzenia badań. W efekcie badań obliczone zostały wskaźniki technologiczne wytwarzania chromianu sodu, które posłużyły za podstawę do dyskusji otrzymanych wyników, a następnie do sformułowania wniosków końcowych.

### Wprowadzenie

Przemysł chemiczny często stanowi poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego związane z jego skażeniem i/lub degradacją. Przez wiele lat działalność produkcyjną prowadzono pomijając jej negatywne skutki, jednak nasilająca się destrukcja przyrody oraz zmniejszanie się zasobów naturalnych spowodowały konieczność zmiany podejścia do kwestii związanych ze

---

\* Prof. dr hab. inż., \*\* dr inż., Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Politechnika Krakowska.  
\*\*\* Student, \*\*\*\* Dr., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków.

środowiskiem. Poszukiwanie i wdrażanie nowych rozwiązań mających na celu minimalizację uciążliwości procesów wytwórczych dla środowiska naturalnego stało się najważniejszym ekologicznym aspektem produkcji przemysłowej. Rozpoczęto podejmowanie kolejno działań w kierunku kontroli stopnia zanieczyszczenia, stosowania różnych metod oczyszczania ścieków oraz odpadów, zapobiegania powstawaniu odpadów i wreszcie opracowywania doskonalszych, tj. energooszczędnych, materiałoszczędnych, bezpiecznych dla środowiska, „czystych” technologii. Taką zmianę trendów w przemyśle chemicznym można zaobserwować na przykładzie zjawisk zachodzących w ostatnich latach w Zakładach Chemicznych Alwernia — jedyne w Polsce producenta związków chromu. (Kowalski 1999, 2002; Mazanek i Kowalski 2000).

Chromian(VI) sodu ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ) wytwarzano w ZCh Alwernia do 1999 r. wyłącznie klasyczną metodą dolomitową (Awierbuch 1973; Nriagu 1995). Główny etap tej technologii to kalcynacja drobno zmielonej rudy chromowej (chromitu) z sodą i wypełniaczem dolomitowym przy obfitym dostępie powietrza. Proces odbywa się w piecach obrotowych przy temperaturze 1273—1473 K. Utlenianie chromitu ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) do chromianu(VI) sodu zachodzi według następującej reakcji sumarycznej:

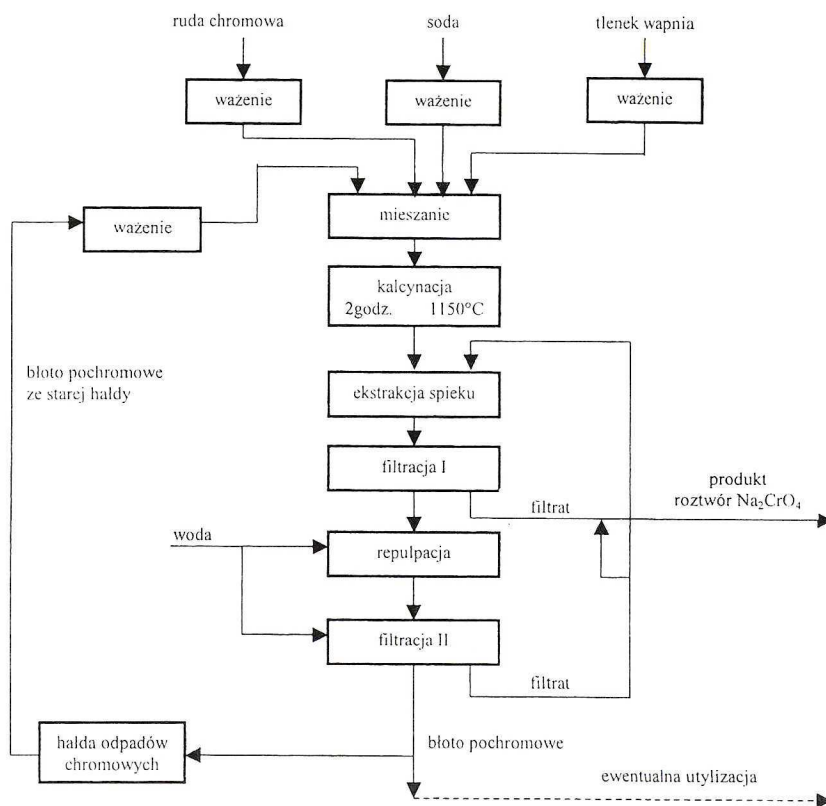


Powstający chromian(VI) sodu, jako dobrze rozpuszczalny, oddziela się od nierozpuszczalnej pozostałości przy zastosowaniu ługowania wodą. Otrzymany wodny roztwór  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  jest produktem kierowanym do dalszej przeróbki, a stała pozostałość stanowi odpad (zwany błotem pochromowym). Odpad ten ma postać żółtozielonego szlamu o odczynie zasadowym (wartość pH = 10—11). Zawiera on związki chromu o stężeniu 8—15% (w przeliczeniu na  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), w tym do 2% chromu(VI) oraz 22—28% MgO i 21—27% CaO. Obecność rozpuszczalnych w wodzie związków chromu(VI) w błocie pochromowym powoduje, że jest ono szczególnie niebezpieczne dla środowiska. Ponadto wykazuje ono wysoki stopień zawilgocenia: zawartość wody (niezwiązanej chemicznie) w odpadzie wynosi aż 30—45%.

Pod względem mineralogicznym błoto pochromowe stanowi złożony układ wielofazowy. Skład ilościowy poszczególnych faz mineralnych zawartych w odpadzie może wahać się w szerokim zakresie. W błocie pochromowym, obok chromianu(VI) sodu, chrom występuje w postaci takich połączeń, jak: nierozłożony chromit, chromian(VI) wapnia, oksychromit wapnia oraz związki powstałe na skutek chemisorpcji jonów  $\text{CrO}_4^{2-}$  na niektórych fazach mineralnych spieku. W skład błota wchodzi ponadto peryklaz, brownmilleryt i kalcyt.

Do wad klasycznej, nie stosowanej już w Polsce, metody dolomitowej otrzymywania  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  należały: duża ilość powstającego odpadu chromowego, tj. 4 tony odpadu na 1 tonę produktu w postaci 65% roztworu chromianu(VI) sodu, jego toksyczność, stosunkowo niska wydajność procesu (ok. 70%) oraz związany z tym wysoki poziom strat surowca chromonośnego (Kowalski i Mazanek 1998). Z tych względów w Zakładach podjęto działania ukierunkowane na zmniejszenie lub nawet wyeliminowanie problemu błota pochromowego z produkcji bieżącej, a także zgromadzonego na składowisku.

Kompleksowe badania pozwoliły na opracowanie nowej technologii wytwarzania  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  z recykulacją błota pochromowego (rys. 1) wdrożonej w 1999 r. W procesie tym wypełniacz dolomitowy zastąpiono błotem pochromowym i niewielką ilością tlenku wapnia. Zastosowanie

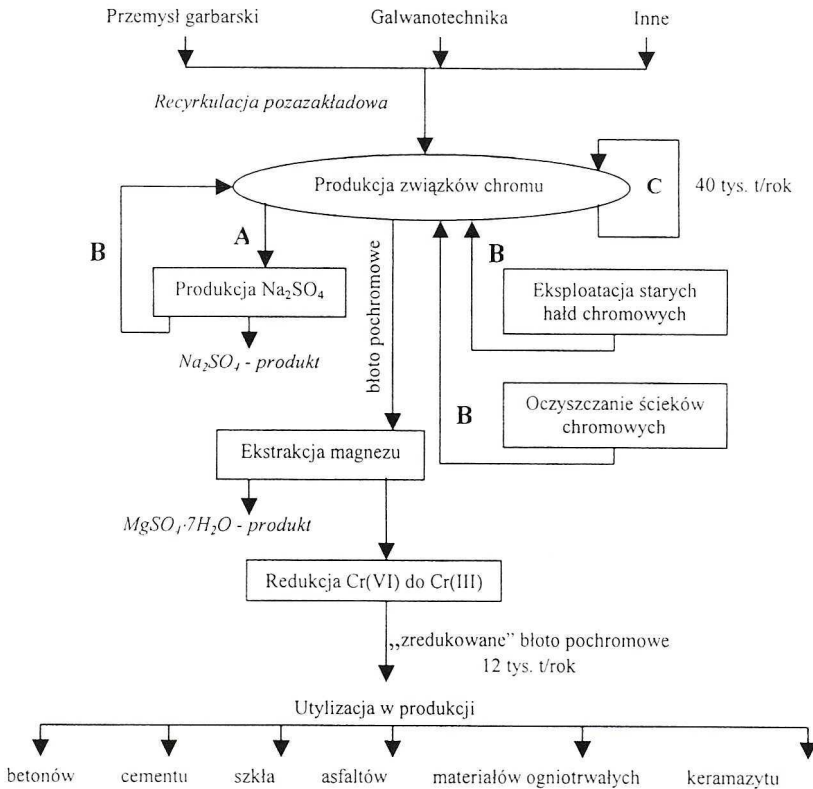


Rys. 1. Schemat ideowy procesu produkcji chromianu sodu z użyciem stałych odpadów chromowych

Fig. 1. Flow sheet of the sodium chromate production process with the use of solid chromic waste

recykulacji wewnątrzprocesowej odpadu pozwoliło zmniejszyć o około 50% zużycie surowców naturalnych, zredukować ilość odpadu kierowanego na składowisko o około 80% oraz zwiększyć wydajność procesu do 88% (w odniesieniu do Cr) (Kowalski i Walawska 2001, 2002; Kowalski i Wzorek 2002).

Prace nad nową technologią ujawniły możliwość substytucji rudy chromowej stałymi odpadami chromowymi, w szczególności z przemysłu garbarskiego i galwanicznego, zawierającymi znaczne ilości uwodnionego tlenku chromu(III). Odpady te przed utylizacją, ze względu na dużą zawartość wody (wilgoć, woda związana chemicznie) oraz substancji organicznych (w przypadku odpadów pogarbarskich), wymagają wstępnej obróbki termicznej. Ponadto opracowano i wdrożono metodę otrzymywania nawozowego siarczanu magnezu,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  na bazie błota pochromowego, co pozwoliło dodatkowo zmniejszyć ilość powstającego odpadu. Technika opiera się na ekstrakcji magnezu zawartego w błocie pochromowym (do 25% MgO) kwasem siarkowym(VI). Stała pozostałość z procesu, po redukcji za pomocą siarczanu(VI) żelaza(II), wykorzystywana jest m.in. do produkcji cementów, materiałów ogniotrwałych itp. Schemat zmodyfikowanej technologii wytwarzania  $Na_2CrO_4$  z uwzględnieniem opisanych powyżej koncepcji przedstawiono na rysunku 2 (Kowalski 2002; Walawska i Kowalski 2000, 2000a).



Rys. 2. Schemat zmodyfikowanych technologii wytwarzania  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$

A — siarczan(VI) sodu zawierający Cr(VI), B — osady zawierające  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  — recykulacja wewnątrzzakładowa,  
C — błoto pochromowe — recykulacja wewnątrzprocesowa

Fig. 2. Flow sheet of modified technologies of producing  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$

A — sodium sulphate(VI) with Cr(VI), B — sediment with  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  — on-site recycling,  
C — chromic mud — in-process recycling

Głównym etapem produkcji chromianu(VI) sodu jest utlenianie Cr(III) do Cr(VI). Wiadomo, że w warunkach prowadzenia procesu (wysoka temperatura) zarówno soda, jak i powstający chromian(VI) sodu ulegają stopnieniu. Pojawienie się fazy ciekłej powoduje zaś zmianę struktury spieku i zmniejsza szybkość dyfuzji tlenu z powietrza przez warstwę stopu do ziaren chromitu, czego konsekwencją jest zmniejszenie szybkości reakcji utleniania Cr(III) do Cr(VI). Dla poprawienia warunków prowadzenia procesu należałoby zmniejszyć grubość warstwy pojawiającego się stopu poprzez zwiększenie powierzchni fazy stałej. Widać więc, że istotną rolę w osiągnięciu wysokiej wydajności procesu, obok stosowania wypełniacza, odgrywa uzianienie stosowanych surowców (Kowalski 2002; Awierbuch 1973).

Celem prac, których wyniki omówiono poniżej, było określenie wpływu rozdrobnienia rudy chromowej i błota pochromowego na proces wytwarzania chromianu(VI) sodu oraz wybór optymalnych frakcji tych surowców chromonośnych jako komponentów chromianowej mieszanki wsadowej.

## 1. Część doświadczalna

### Materialy

1. Błoto pochromowe z produkcji bieżącej ZCh Alwernia o składzie: 7,47%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 11,59%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 12,24%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25,61%  $\text{CaO}$ , 25,47%  $\text{MgO}$  i 6,61%  $\text{SiO}_2$ .

2. Ruda chromowa kazachska zawierająca 48,52%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Do badań użyto sześć frakcji błota pochromowego oraz rudy chromowej otrzymanych w wyniku sitowej klasyfikacji ziarnowej. Ich charakterystykę przedstawiono w tabeli 1.

3. Tlenek wapnia,  $\text{CaO}$ , techn., wyprażony w temperaturze  $800^\circ\text{C}$  przez 2 godz. (usunięcie  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

4. Soda,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , cz.d.a.

TABELA 1

Charakterystyka uzyskanych frakcji błota pochromowego i rudy chromowej

TABLE 1

The characteristic of received fractions of chromic mud and chromic ore

Błoto pochromowe			Ruda chromowa		
Symbol	wielkość ziaren [mm]	zawartość chromu (% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	symbol	wielkość ziaren [mm]	zawartość chromu (% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )
B1	0,09—0,1	7,91	R1	0,09—0,1	51,61
B2	0,08—0,09	7,75	R2	0,08—0,09	52,32
B3	0,072—0,08	7,35	R3	0,072—0,08	52,34
B4	0,063—0,072	6,56	R4	0,063—0,072	52,32
B5	0,05—0,063	7,21	R5	0,05—0,063	52,65
B6	<0,05	5,45	R6	<0,05	47,73

### Metodyka

Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej, w warunkach umożliwiających symulację przemysłowego procesu otrzymywania chromianu(VI) sodu. Zrealizowano wszystkie podstawowe stadia produkcji  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , tj. przygotowanie mieszanki wsadowej, kalcynację, ługowanie, filtrację.

### Określanie składu wsadów chromianowych

Składy wsadów chromianowych określono korzystając z procedury stosowanej w pracach (Fela 2001; Kowalski i Fela 2000). Zawartość składników w mieszance określono przy następujących założeniach:

- zawartość chromu we wsadzie:  $X = 14,7\%$ ,
- współczynnik stechiometryczności wapna:  $a = 0,88$ ,
- współczynnik stechiometryczności sody:  $b = 0,75$ .

### Sposób prowadzenia prób

Sporządzone mieszanki wsadowe o masie 25 g, po uśrednieniu składu, kalcynowano w tyglach porcelanowych przez 2 godziny w laboratoryjnym piecu komorowym w temperaturze 1423 K. Otrzymany spiek (po ochłodzeniu i rozdrobnieniu w móżdżerze) ługowano wodą (80 cm<sup>3</sup>) o temperaturze 353 K przez 1,5 godz., ciągle mieszając (mieszadło magnetyczne). Powstałą w ten sposób zawiesinę sączo (filtrowano) na lejku Büchnera. Następnie wydzielony osad przemywano wodą (50 cm<sup>3</sup>) o temperaturze 353 K.

W otrzymanym filtracie oznaczano zawartość chromu (klasyczną metodą analityczną) oraz określano jego objętość i masę. Pozwalało to na obliczenie ilości produktu (67,5% roztwór Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) otrzymanego z jednostkowego wsadu.

W osadzie oznaczano zawartość wilgoci, jako ubytek masy osadu w czasie suszenia w temperaturze 378 K, chromu całkowitego oraz chromu rozpuszczalnego w wodzie i kwasie. Określano także masę osadu.

## 2. Dyskusja wyników

Wyniki przeprowadzonych badań laboratoryjnych zebrano w tabeli 2. Na ich podstawie obliczono wskaźniki technologiczne procesu wytwarzania chromianu(VI) sodu:

- wskaźniki zużycia surowców: rudy chromowej, sody, wapna oraz błota pochromowego zdefiniowane jako ilość surowca użytego do wytworzenia jednostkowego produktu,
- wydajność procesu (w przeliczeniu na chrom całkowity oraz w przeliczeniu na chrom zawarty w rudzie chromowej),
- produktywność (ilość produktu otrzymanego z jednostkowego wsadu),
- ilość odpadu całkowitego powstającego w procesie,
- ilość odpadu efektywnego zdefiniowanego jako różnicę pomiędzy ilością błota powstającego w procesie i recykulowanego (stosowanego do sporządzania wsadu).

Ze względu na stosunkowo dużą ilość analizowanych parametrów otrzymane wyniki badań nie pozwalają wprost określić optymalnego składu mieszanki wsadowej dla procesu wytwarzania chromianu(VI) sodu, dlatego też jego doboru dokonano wykorzystując metodę wnioskowania rozmytego (Fela 2001; Bałaziński 1997; Mendel 1995) z zastosowaniem metody macierzowej. Użyto do tego celu przyczynowo-skutkową macierz Leopolda zbudowaną jako siatka, której wiersze odpowiadają działaniom uruchamianym przez realizację zamierzenia (poszczególne przeprowadzone próby laboratoryjne i odpowiadające im składy wsadów chromianowych), kolumny zaś — wskaźnikom charakteryzującym proces lub zjawisko (obliczone na podstawie eksperymentu wskaźniki technologiczne procesu wytwarzania Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>). We wspólnej komórce zaznacza się, zgodnie z zadanymi kryteriami, ocenę wartości wielkości charakteryzującej proces (wartości akceptowalne oznaczono symbolem „+”, nieakceptowalne „0”, dopuszczalne „+/-”). Próby, dla których jedną lub więcej wartości wskaźników oceniono jako nieakceptowalne są odrzucane. Próba, dla której wszystkie lub znaczna większość wartości wskaźników procesowych oceniona została jako akceptowalne jest próbą o optymalnym składzie wsadu chromianowego.

Optymalizacji procesu otrzymywania Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> dokonano w oparciu o kryteria przedstawione w tabeli 3. Wartości analizowanych parametrów procesowych oraz ich ocenę prezentuje

TABELA 2

Wyniki prób laboratoryjnych otrzymywania chromianu(VI) sodu z użyciem różnych frakcji rudy chromowej i błota pochromowego

TABLE 2

The results of the laboratory research of receiving sodium chromate(VI) with the use different fractions of chromic ore and chromic mud

Próbka	Filtrat			Osad				Ilość produktu [g] (67,5% CrO <sub>3</sub> )	
	masa [g]	objętość [cm <sup>3</sup> ]	stężenie chromu (% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	masa [g]	stężenie chromu (% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )				wilgoć [%]
					całk.	rozp. w wodzie	rozp. w kwasie		
R1B1	99,1	95	23,8102	19,0	5,51	0,48	3,28	26	4,4093
R1B2	101,4	98	24,0635	17,4	4,97	0,51	2,87	23	4,5031
R1B3	126,1	123	23,3036	22,8	4,70	0,23	2,80	25	4,3836
R1B4	100,9	97	25,3300	18,1	5,25	0,43	3,14	23	4,6661
R1B5	127,1	125	25,5833	21,4	4,79	0,15	3,07	23	4,7875
R1B6	124,9	122	25,5833	22,8	4,25	0,10	3,01	29	4,7376
R2B1	100,1	96	24,0635	17,9	5,24	0,37	3,11	24	4,5969
R2B2	99,4	95	25,0767	19,2	4,70	0,37	2,57	29	4,6438
R2B3	127,2	125	24,8234	22,1	4,78	0,29	2,77	22	4,6453
R2B5	127,7	125	25,3300	20,5	4,52	0,46	2,80	21	4,7401
R2B6	125,5	122	25,8366	23,0	4,43	0,11	3,28	29	4,8097
R3B1	100,6	97	25,5833	18,1	5,33	0,55	3,38	24	4,6878
R3B2	100,2	96	24,8234	18,3	4,80	0,44	2,60	27	5,9518
R3B3	127,6	124	24,3168	22,0	4,88	0,47	2,77	21	5,9251
R3B5	127,8	124	24,0635	20,4	3,89	0,09	2,67	22	5,8165
R3B6	126,2	123	23,8102	21,9	4,34	0,35	3,07	27	5,7089
R4B1	98,4	95	24,3168	18,8	4,80	0,52	2,70	28	5,7829
R4B2	100,8	96	23,5569	17,6	4,43	0,54	2,50	24	5,6941
R4B3	125,2	123	24,0635	24,0	4,98	0,41	3,24	27	4,5500
R4B5	127,2	124	25,3300	21,0	3,98	0,39	2,74	23	4,7154
R4B6	126,2	123	22,7970	22,1	4,25	0,11	3,21	27	5,5548
R5B1	100,4	96	23,5569	17,9	4,34	0,55	2,36	26	5,7400
R5B2	100,4	96	23,8102	17,4	4,07	0,58	2,23	23	5,7553
R5B3	125,2	122	24,0635	23,9	4,80	0,30	3,11	27	5,8165
R5B5	127,8	125	24,0635	20,5	3,53	0,50	2,47	22	5,8634
R5B6	123,3	121	23,8102	24,4	4,43	0,15	3,51	32	5,7553
R6B1	98,7	95	25,5833	19,5	4,34	0,49	3,21	31	6,0841
R6B2	98,2	94	25,3300	20,6	4,16	0,41	3,01	34	6,0239
R6B3	126,8	124	25,3300	23,3	4,88	0,50	3,68	25	6,0733
R6B4	99,9	96	25,3300	18,7	4,43	0,57	3,21	27	6,0733
R6B5	127,1	124	25,3300	21,9	3,98	0,55	3,11	26	5,9745
R6B6	123,8	121	25,5833	24,5	3,98	0,13	3,55	34	6,0343

TABELA 3

Kryteria oceny parametrów technologicznych procesu wytwarzania chromianu(VI) sodu

TABLE 3

The qualification criteria of technological parameters of sodium chromate(VI) production process

Kryteria oceny	Wskaźnik zużycia surowców				Ilość odpadu		Wydajność procesu		Produktywność
	ruda chromowa	błoto pochromowe	soda	wapno	suchy całk.	efektywny	na Cr rudy	na Cr całk.	
Akceptowalne +	<950	<2300	<650	<330	<2700	<400	>105	>80	>0.240
Dopuszczalne +/-	950—1000	2300—2420	650—665	330—345	2700—2850	400—500	100—105	77—80	0,235—0,240
Nieakceptowalne -	>1000	>2420	>665	>345	>2850	>500	<100	<77	<0.235



TABELA 4

Wskaźniki procesu wytwarzania  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  z użyciem frakcji rudy chromowej i błota pochromowego

TABLE 4

The indices of  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  production process with the use of fractions of chromic ore and chromic mud

Próbka	Wskaźniki zużycia surowców [kg/1t produktu]								Ilość odpadu [kg/1t produktu]			Wydajność procesu [%]				Produk- tywność [kg produktu 1 kg wsadu]		
	ruda chromowa		błoto po- chromowe		soda		wapno		suchy całk.		efektywny	na Cr rudy		na Cr całk.				
R1B1	966	+/-	2 566	-	698	-	373	-	3 114	-	548	-	103	+/-	73	-	0,220	-
R1B2	937	+	2 453	-	669	-	358	-	2 924	-	471	+/-	106	+	76	-	0,230	-
R1B3	927	+	2 346	+/-	646	+	346	-	2 833	+/-	486	+/-	107	+	79	+/-	0,238	+/-
R1B4	1 017	-	2 412	+/-	676	-	362	-	2 991	-	579	-	98	-	75	-	0,228	-
R1B5	1 002	-	2 506	-	692	-	370	-	2 940	-	433	+/-	99	-	74	-	0,222	-
R1B6	1 009	-	2 201	+	632	+	338	+/-	2 608	+	408	+/-	98	-	80	+	0,243	+
R2B1	941	+	2 544	-	683	-	351	-	3 027	-	483	+/-	104	+/-	74	-	0,225	-
R2B2	922	+	2 458	-	662	+/-	341	+/-	2 851	-	394	+	106	+	76	-	0,232	-
R2B3	927	+	2 386	+/-	649	+	334	+/-	2 852	-	466	+/-	106	+	78	+/-	0,237	+/-
R2B5	965	+/-	2 456	-	670	-	345	+/-	2 828	+/-	372	+	102	+/-	75	-	0,230	-
R2B6	1 015	-	2 252	+	638	+	328	+	2 654	+	403	+/-	97	-	79	+/-	0,241	+
R3B1	967	+/-	2 614	-	702	-	360	-	3 137	-	525	-	101	+/-	72	-	0,219	-
R3B2	922	+	2 458	-	662	+/-	340	+/-	2 859	-	401	+/-	106	+	76	-	0,232	-
R3B3	944	+	2 432	-	661	+/-	340	+/-	2 909	-	477	+/-	104	+/-	76	-	0,233	-
R3B5	963	+/-	2 450	-	668	-	343	+/-	2 784	+/-	334	+	102	+/-	75	-	0,230	-
R3B6	1 007	-	2 234	+	633	+	325	+	2 593	+	359	+	97	-	79	+/-	0,243	+
R4B1	908	+	2 455	-	659	+/-	339	+/-	2 846	+/-	391	+	108	+	77	-	0,233	-
R4B2	903	+	2 408	+/-	649	+	334	+/-	2 772	+/-	365	+	109	+	78	+/-	0,237	+/-
R4B3	962	+/-	2 477	-	673	-	346	-	3 018	-	541	-	102	+/-	75	-	0,228	-
R4B5	952	+/-	2 423	-	661	+/-	340	+/-	2 751	+/-	328	+	103	+/-	76	-	0,233	-
R4B6	1 007	-	2 234	+	633	+	326	+	2 613	+	380	+	97	-	79	+/-	0,243	+
R5B1	883	+	2 405	+/-	643	+	325	+	2 732	+/-	327	+	110	+	78	+/-	0,239	+/-
R5B2	888	+	2 386	+/-	640	+	323	+	2 701	+/-	315	+	110	+	79	+/-	0,240	+
R5B3	947	+	2 459	+/-	665	+/-	336	+/-	2 954	-	495	+/-	103	+/-	76	-	0,231	-
R5B5	943	+	2 418	+/-	656	+/-	331	+/-	2 679	+	262	+	103	+/-	77	-	0,235	+/-
R5B6	1 022	-	2 284	+	644	+	325	+	2 725	+/-	441	+/-	95	-	77	-	0,239	+/-
R6B1	929	+	2 210	+	649	+	428	-	2 826	+/-	616	-	116	+	83	+	0,237	+/-
R6B2	947	+	2 225	+	656	+/-	433	-	2 833	+/-	608	-	114	+	82	+	0,234	-
R6B3	998	+/-	2 267	+	675	-	445	-	3 033	-	766	-	108	+	80	+	0,228	-
R6B4	1 006	-	2 148	+	652	+/-	430	-	2 831	+/-	683	-	107	+	83	+	0,236	+/-
R6B5	995	+/-	2 235	+	668	-	441	-	2 780	+/-	545	-	108	+	81	+	0,230	-
R6B6	1 037	-	2 043	+	637	+	420	-	2 686	+	643	-	104	+/-	85	+	0,241	+

tabela 4. Z oceny tej wynika, że próby oznaczone symbolami R5B2, R5B1 i R4B2 spełniają narzucone kryteria. Odpowiadają one frakcjom rudy chromowej o uziarnieniu 0,05—0,072 mm i błota pochromowego o wielkości ziaren >0,08 mm.

Najkorzystniejsze wartości parametrów technologicznych osiągnięto dla procesu, w którym zastosowano wsad oznaczony symbolem R5B2. Wskaźniki zużycia surowców wynosiły wówczas [kg/t produktu]: rudy chromowej — 888, sody — 639,5, wapna — 323,1, błota pochromowego — 2386. Wydajność procesu (w przeliczeniu na Cr całkowity) była równa 78,6% (przy ilości odpadu efektywnego 314,8 kg/t produktu).

Proces wymaga zatem stosowania chromianowych mieszanek wsadowych sporządzonych na bazie drobnoziarnistych frakcji rudy chromowej i wstępnie rozdrobnionego błota pochromowego. Głębokie mielenie błota pochromowego nie jest konieczne.

### Wnioski

Przedstawione wyniki badań potwierdzają wpływ uziarnienia rudy chromowej i błota pochromowego na proces otrzymywania chromianu(VI) sodu. Najkorzystniejsze wartości parametrów procesowych osiągnięto wówczas, gdy do sporządzenia wsadów chromianowych użyto drobnoziarnistych frakcji rudy chromowej i wstępnie rozdrobnionego błota pochromowego.

Analiza uzyskanych wyników wykazała, że odpowiedni dobór frakcji stosowanych surowców pozwala zwiększyć wydajność i produktywność procesu przy zmniejszonym zużyciu surowców oraz ilości wytwarzanych odpadów.

Wytypowane frakcje rudy chromowej i błota pochromowego charakteryzują się nieco niższą (w porównaniu z pozostałymi) zawartością chromu. Nie wpływa to jednak niekorzystnie na proces otrzymywania  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ . Można zatem wnioskować, że rozwinięcie powierzchni kontaktu międzyfazowego reagentów odgrywa istotną rolę w procesie, ważniejszą niż stężenie chromu w substratach.

Wyniki przeprowadzonych badań pokazały ponadto, że operacja rozdrabniania (mielenia) rudy chromowej nie wymaga modyfikacji, gdyż obecnie stosowana w przemyśle ruda zawiera ~80% frakcji o uziarnieniu <0,05 mm, zaś w przypadku błota pochromowego, że głębokie mielenie tego surowca nie jest konieczne (wystarczy wstępne rozdrabnianie suszonego błota pochromowego).

### LITERATURA

- Awierbuch T., Pawłow P., 1973 — Technologieja sojedinenij chroma. Chimija, Leningrad.  
 Bałaziński M., 1997 — Logika rozmyta, Biuletyn SIP, 1, 1.  
 Fela K., 2001 — Praca doktorska. Politechnika Krakowska.  
 Kowalski Z., 2002 — Technologie związków chromu. Wyd. Politechniki Krakowskiej.  
 Kowalski Z., 1999 — Koncepcja docelowej technologii chromianu sodu (praca niepubl.).  
 Kowalski Z., Fela K., Wieczorek-Ciurowa K., 2002 — The role of the grain size of chromic ore in the sodium chromate production. Polish Journal of Applied Chemistry XLVI, No 2, 121—131.  
 Kowalski Z., Mazanek C., 1998 — Sodium chromate — material flows analysis and technology assessment. J. Cleaner Prod. 6, 135—142.

- Kowalski Z., Walawska B., 2001 — Studies on utilisation of chrome tannery waste for the production of sodium chromate (VI). *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (3), 826—832.
- Kowalski Z., Walawska B., 2002 — Research on the utilisation of waste chromic materials in the sodium chromate production process. *Waste Management & Research* 20, 99—107.
- Kowalski Z., Wzorek Z., 2002 — Utilisation of chromic waste in the sodium chromate (VI) production process. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 15, 169—178.
- Mazanek C., Kowalski Z., 2000 — Projekt celowy nr C-1/137/98, Politechnika Krakowska (praca niepubl.).
- Mendel J., 1995 — Fuzzy logic systems for engineering. *Proceedings of the IEEE*, 83 (3), 345.
- Nriagu J., Nieboer E., 1995 — Chromium in natural and human environment. John Wiley et Sons, New York.
- Walawska B., Kowalski Z., 2000 — Model of technological alternatives of production of sodium chromate(VI) with the use of chromic wastes. *Waste Management* 20, 711—723.
- Walawska B., Kowalski Z., 2000a — Selection of Technological Variants of Producing Sodium Chromate(VI) with the Use of Chromic Waste Materials. *P. J. Environ. Stud.* 9(2), 103—111.

ZYGMUNT KOWALSKI, ZBIGNIEW WZOREK, KAROL KONECZNY, JOANNA KULCZYCKA

**THE ROLE OF PRELIMINARY PROCESSING OF CHROMIUM MATERIALS  
IN PROCESS OF SODIUM CHROMATE PRODUCTION**

**Key words**

Calcination, chromic mud, chromic ore, chromium, extraction, filtration, methods of sodium chromate production, processing of chromium materials, recirculation, separation, sodium chromate

**Abstract**

This article presents considerations about meaning that has preliminary processing of chromium materials in process of sodium chromate production. This paper is divided into 2 main parts: theoretic introduction and description of laboratory researches (including final results and conclusions). The first one indicates primary reasons for establish the studies: threats, as hazardous emissions from chemical industry to the natural environment and opportunities, as sustainable growth and development of technologies reducing negative impact of production processes. Scientific and practical experience has been also presented shortly. In the second part necessary assumptions have been formulated, used materials and constitution of chromic charge have been specified, and finally/methods, terms and way of running the researches has been defined. As an effect of the analysis, technological indices of sodium chromate production has been calculated and then used as a base for discussion about gained results and to formulate final conclusions.