

استخلاص الكروم من الخبث الناتج عن تصنيع الصلب المقاوم للصدأ

عبد الوهاب عبد الرزاق العجيل^{*}، سحر نجم عبدالله^{**}، علاء محمد خليل^{***}

المستخلص

يحتوي الخبث المتكون من عملية إنتاج الفولاذ المقاوم للصدأ باستخدام فرن القوس الكهربائي على حوالي 23% Cr_2O_3 كمعدل. وقد جرى البحث على المستوى المختبري لاستخلاص الكروم واسترجاع اوكسيد الكروم النقي من مسحوق هذا الخبث بطريقة التحميص القلوي (NaOH, Na_2CO_3) ومن ثم النض بالماء. الظروف المثلى للاستخلاص باستخدام NaOH كانت بتحميم مزيج للهيدروكسيد مع الخبث بنسبة 2 : 1 وزناً عند درجة حرارة (400 – 500)° م لمدة 60 دقيقة ومن ثم النض بالماء لمدة 30 دقيقة بنسبة صلب إلى سائل 3 : 1. أمكن الحصول عند هذه الظروف على نسبة استخلاص الكروم تصل إلى حوالي 100% Cr. إن استخدام الـ NaOH في عملية التحميص أدى إلى تحول نسبة عالية من الـ SiO_2 و Al_2O_3 الموجودة في الخبث إلى مواد قابلة للذوبان بالماء مما تسبب في تلوث محلول الاستخلاص (محلول كرومات الصوديوم) بشكل كبير بهذه الشوائب. إن الظروف المثلى للاستخلاص باستخدام Na_2CO_3 هي بتحميم مزيج من هذه الكربونات مع الخبث بنسبة 1 : 1 وزناً عند درجة حرارة 850° م لمدة 90 دقيقة ومن ثم النض بالماء بنفس الظروف المستخدمة في الاستخلاص باستخدام الـ NaOH. بينت نتائج التحليل الكيميائي لمحلول الاستخلاص خلوه تقريباً من السليكا والالومينا وكانت نسبة استخلاص الكروم 98.5%. وأمكن استرجاع الكروم من هذا المحلول بنسبة 99.99% Cr بشكل هيدروكسيد الكروم والذي منه تم الحصول على Cr_2O_3 بنقاوة تصل إلى حوالي 99.96%.

EXTRACTION OF CHROMIUM FROM STAINLESS STEEL PRODUCTION SLAG

Abdulwahab A. Al-Ajeel, Sahar N. Abdullah and Ala`a M. Mustafa

ABSTRACT

The slag formed from the stainless steel production in electric arc furnace contains 23% Cr_2O_3 on average. Extraction of chromium and recovery of pure chromium oxide from powdered slag using alkali (NaOH or Na_2CO_3) roast/ water leach process was investigated on laboratory scale. With NaOH, optimum extraction conditions were roasting a charge containing a mixture of the hydroxide and slag in amount of 2:1 by weight at (400 – 500)° C for 60 min, followed by leaching in water at 3 : 1 (liquid : solid) for 30 min. At these conditions 100% extraction was achieved. NaOH roasting involved transformation of high amount of silica (SiO_2) and alumina (Al_2O_3) present in the slag into materials capable to dissolve in water. This resulted in high level contamination of the extraction solution by these impurities. Optimum conditions for extraction chromium by Na_2CO_3 roasting were roasting a mixture of Na_2CO_3 and slag in ratio of 1 : 1 by weight at 850° C for 90 min, followed by water leach at the same condition used with NaOH roasting. The chemical analysis results of the extraction solution (chromate solution) reveals that the solution is almost free from silica and alumina contamination. Chromium extraction of 98.5% was achieved. Recovery of chromium from this solution was about 99.98% Cr in the form of $Cr(OH)_3$, from which green Cr_2O_3 with purity of 99.96%, was obtained.

* خبير، الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين، ص. ب. 986، بغداد، العراق

** مهندس أقدم، الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين

*** كيميائي أقدم، الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين

المقدمة

نظراً للاستهلاك الكبير والمستمر للخامات الطبيعية الغنية والتي تعتبر المصدر الأولي والأساسي للمعادن في تصنيع وإنتاج المواد الهندسية والمركبات الكيميائية المختلفة فإن هذه المصادر قد شهدت تناقصاً ونضوباً حاداً في السنوات الأخيرة مما دفع بالباحثين إلى استثمار الخامات ذات المحتوى الواسع من الفلزات، ووجهت التكنولوجيا التعدينية اهتمامها إلى هذا الهدف. وتزامناً مع ذلك فقد أصبحت النفايات الصناعية في السنوات الأخيرة ذات مردود اقتصادي واعتبرت مكمناً ثانوياً للحصول على العديد من المعادن المهمة مثل الألمنيوم، الرصاص، الخارصين، النحاس، الكروم، الكوبلت، الفناديوم (U.S. Geological Survey, 2001) وبذلك أصبحت عملية تدوير المخلفات الصناعية ضرورة ملحة، وتكثفت الدراسات في هذا المجال لإيجاد تقنيات فعالة لمعالجة هذه النفايات واسترجاع المعادن منها. فضلاً عن ذلك فإن استغلالها يساهم إلى حد كبير في تقليص مشكلة تلوث البيئة.

تطرح عملية إنتاج الصلب المقاوم في شركة نصر العامة كميات كبيرة من الخبث الحاوي على نسبة عالية من Cr_2O_3 قد تصل إلى حوالي 30% وزناً. وإن طرح مثل هذه النفايات يشكل خسارة اقتصادية لمعدن الكروم الثمين من ناحية وإمكانية التسبب في مشاكل بيئية وصحية خطيرة من ناحية ثانية، حيث أشارت الدراسات (Matthew et al., 2000; Fendorf et al., 1992; Pettine and Millero; 1990) إلى إن مركب الكروم الثلاثي (Cr^{+3}) يمكن أن يتحول تحت ظروف بيئية معينة (رطوبة، حرارة، أحماض أو قلويات) إلى مركب الكروم السداسي (Cr^{+6}) ذو الخاصية السمية والمسرطنة والقابل للذوبان بسهولة في الأوساط المائية. لقد بينت الدراسات والبحوث إلى إمكانية استرجاع الكروم من النفايات الناتجة من عملية إنتاج الفيروكروم ومن الصلب المقاوم للصدأ (Burkart, 2006 and Takamitsu et al., 2004, Johan, 1999, Masafumi et al., 1981) باستخدام عملية الصهر الاختزالي (reduction smelting) للخبث عند درجات حرارية عالية تصل إلى حوالي 1600° م باستخدام مواد مختزلة مختلفة، مثل Fe, C, Al, Si. كما أشارت البحوث إلى إمكانية استخدام عملية التحميص القلوي لاستخلاص الكروم من المواد الحاملة لمركب هذا العنصر حيث استخدمت هذه الطريقة لاستخلاص الكروم من نفايات السبائك الفائقة الصلادة (U.S. Patent., 1989) ومن الحمأة الناتجة من عملية الطلاء الكهربائي (Whelan, 2000) والبصام وجلوب، (2001). بينت الدراسات أيضاً إمكانية استخدام هذه الطريقة في استخلاص الفناديوم من خبث إنتاج الصلب (Keith and Errol., 1982) وتجدد الإشارة إلى أن الطريقة التقليدية لاستخلاص الكروم وإنتاج مركباته المختلفة من خامات الكروم تعتمد أساساً على عملية التحميص القلوي والتي تتضمن تحميص الخام مع أحد القلويات ($NaOH$ أو Na_2CO_3) في جو مؤكسد لتحويل مركب الكروم (Cr_2O_3) إلى كرومات الصوديوم (Na_2CrO_4) القابلة للذوبان بالماء (Ray et al., 1994; Meyer and Erich., 1962).

تبتت هذه الدراسة وبعض المعلومات التي تم الحصول عليها بخصوص التركيب الكيميائي والمعدني للخبث الناتج من عملية إنتاج الصلب المقاوم في شركة نصر العامة، عملية التحميص القلوي للخبث لاستخلاص الكروم وتحضير بعض مركباته ذات الاستخدام الواسع في الصناعة وتحديد ومناقشة المؤشرات الفنية التي تؤثر على ذلك.

أسلوب العمل

أجريت سلسلة من العمليات التحضيرية على نموذج الخبث (زنة 50 كغم) الناتج من عملية إنتاج الصلب المقاوم للصدأ باستخدام فرن القوس الكهربائي والذي تم جلبه من شركة نصر العامة، أجريت عليه سلسلة من العمليات التحضيرية تضمنت التكسير، الغريلة، الفصل اليدوي والمغناطيسي للقطع المعدنية ومن ثم تقسيم وتربيع بواسطة جهاز مختبري (Johns riffle) للحصول على نموذج ممثل زنة 3 كغم لاستخدامه في فحوصات التركيب الكيميائي والمعدني وإجراء تجارب الاستخلاص. إن التركيب الكيميائي والمعدني للنموذج الممثل للخبث الذي تم استخدامه في هذه الدراسة مبين في الجدول (1).

جدول رقم (1) نتائج التحليل الكيميائي والتركيب المعدني للخبث المستخدم في التجارب

التركيب الكيميائي (wt%)

Cr_2O_3	MnO	NiO	Fe_2O_3	MgO	SiO_2	Al_2O_3
23	1.5	0.73	4.56	2.2	43.52	9.91

التركيب المعدني

Fe_2O_3 او كسيد الحديد	Quartz كوارتز	Cr_2O_3 او كسيد الكروم	Al_2SiO_5 سليكات الالمنيوم
-----------------------------	------------------	-----------------------------	---------------------------------

أُنجزت التحاليل في مختبرات الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين وقد تم تحليل العناصر Cr و Ni, Mn, Fe, Mg, Co, Cu بواسطة جهاز الامتصاص الذري (AAS)، في حين تم استخدام الطريقة الوزنية واللونية في عملية تحليل السليكا والالومينا، على التوالي وذلك بعد صهر عينة الخبث بالقلويات (alkaline fusion) ومن ثم التفكيك والإذابة بواسطة حامض الهيدروكلوريك. وبعد الترشيح استخدم الراشح لقياس نسبة العناصر أعلاه والمواد غير الذائبة لحساب نسبة السليكا. أما فحص التركيب المعدني فقد أنجز بجهاز الأشعة السينية الحائدة (XRD) نوع Phillips PW 1840. ولغرض دراسة التحميص مع القلويات ($NaOH$ أو Na_2CO_3) تم طحن الخبث أولاً إلى نعومة أقل من 75 مايكرون ومزج كمية 50 غم منه مع كميات مختلفة من $NaOH$ أو Na_2CO_3 ومع حوالي 0.25 غم من مسحوق كربونات الكالسيوم (لمنع تصلب المزيج) في بودقة من السليكا ووضعت المواد في فرن كهربائي مختبري لانجاز عملية التحميص عند الدرجة الحرارية والزمن المحدد لذلك مع بقاء بوابة الفرن مفتوحة بشكل يسمح بدخول الهواء للمساعدة في عملية تفاعل القلويات مع الكروم الموجود في الخبث وتحويله إلى كرومات قابلة للذوبان بالماء. بعد انتهاء فترة التحميص أزيحت البودقة من الفرن وترك النموذج ليبرد إلى درجة حرارة أقل من $100^\circ C$ م وطحنت المواد مرة أخرى إلى نعومة أقل من 75 مايكرون وعولمت مع الماء لاستخلاص الكروم الذي يكون بطور كرومات الصوديوم. تمت عملية استخلاص الكروم في وعاء زجاجي وباستخدام كميات مختلفة من الماء نسبة إلى وزن النموذج المحمص مع الخلط المستمر بواسطة خلاط مغناطيسي (Magnetic Follower) في درجة حرارة الغرفة. بعد الانتهاء من الزمن المحدد لعملية الاستخلاص فصلت المواد غير الذائبة بالترشيح (استخدم مرشح فراغي Vacuums لهذا الغرض) ومن ثم تم تحديد تركيز الكروم في كل من الراشح (محلول الكرومات) والمواد الصلبة غير الذائبة بواسطة جهاز الامتصاص الذري (AAS). بعد ذلك استعمل الراشح لاسترجاع أكسيد الكروم الأخضر (Cr_2O_3).

تحضير أكسيد الكروم الأخضر

إن الاهتمام في تحضير أكسيد الكروم الأخضر في هذه الدراسة جاء لاستخداماته الواسعة في المجالات الصناعية المختلفة حيث يستخدم لحماية الأصباغ من الحوامض والقواعد المركزة وكصيغة في أنواع أحبار الطباعة، إطالة عمر المنتجات المطاطية وكذلك لاستخدامه في دباعة الجلود وفي إنتاج المواد المقاومة للحرارة العالية (Ray et al., 1994). اعتمدت عملية تحضير المركب أعلاه على ترسيب الكروم من محلول الاستخلاص بشكل هيدروكسيد الكروم $Cr(OH)_3$ ومن ثم معاملته حرارياً للحصول على أكسيد الكروم. استخدمت الطريقة التقليدية لترسيب $Cr(OH)_3$ (Palmer et al., 1994) و اليبصام وجلوب، (2001) والتي تم بها اختزال الكروم السداسي (Cr^{+6}) الموجود في محلول الكرومات إلى Cr^{+3} بواسطة ثنائي كبريتيت الصوديوم ($NaHSO_3$) بعد تغيير وسط المحلول إلى حامضي ومن ثم أضيف محلول من هيدروكسيد الصوديوم لإرجاع المحلول إلى الوسط القاعدي (11 - 10 pH) عندها ترسب $Cr(OH)_3$ بشكل غير متبلور (راسب جلاتيني). تم أيضاً ترسيب $Cr(OH)_3$ بشكل حبيبي سهل الفصل بالترشيح بأجراء عملية الاختزال في نفس الوسط القاعدي لمحلول الكرومات ومن ثم أضيف هيدروكسيد الصوديوم لانجاز عملية الترسيب ثم غسل الراسب بالماء المقطر وحرقه عند درجة حرارة $1100^\circ C$ م لمدة ساعة واحدة في فرن كهربائي مختبري ثم حلل الناتج كيميائياً "ومعدنياً" (XRD) لتحديد محتواه من الكروم وصيغته الكيميائية وقد كانت المادة الناتجة من عملية الحرق بشكل مسحوق اخضر.

النتائج

أدناه النتائج التي تم الحصول عليها لاستخلاص الكروم من الخبث باستخدام مادتين: $NaOH$ و Na_2CO_3 في عملية التحميص والحصول على محلول كرومات الصوديوم.

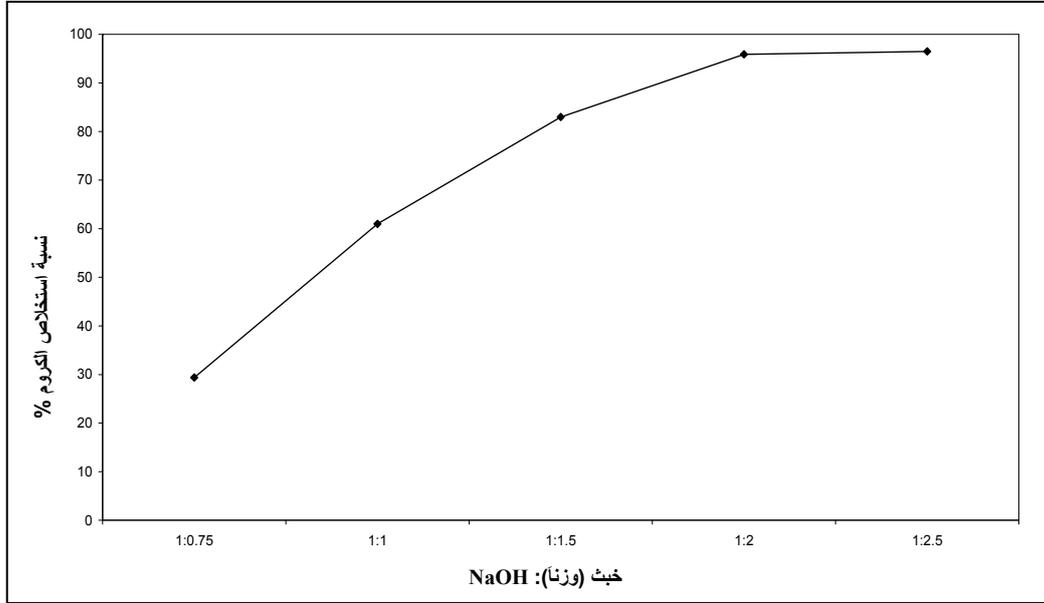
■ استخدام $NaOH$

- تأثير كمية $NaOH$ المضافة إلى الخبث

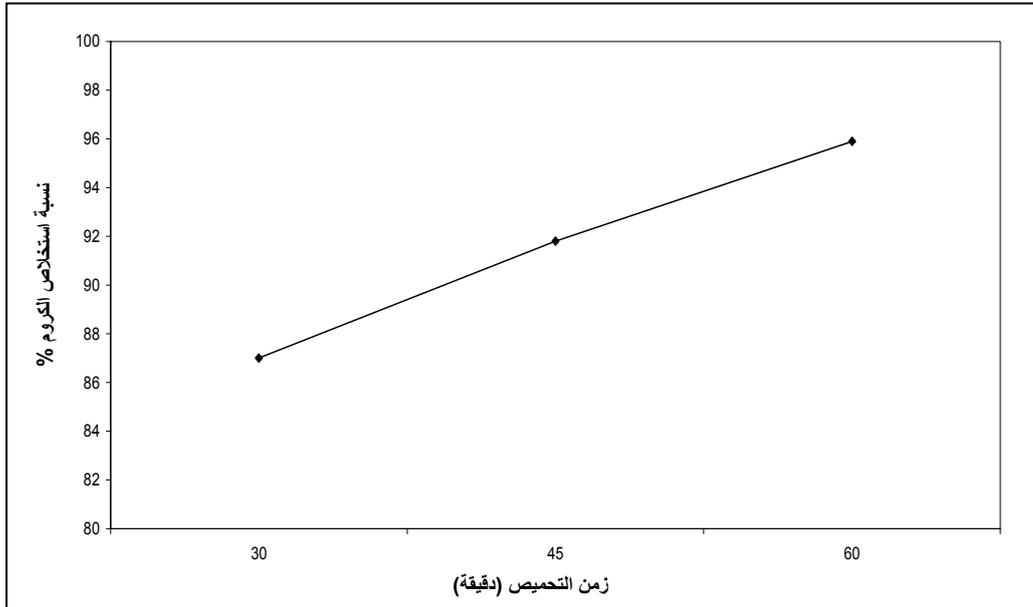
لدراسة تأثير كمية هيدروكسيد الصوديوم اللازمة مع الخبث للمزج في عملية التحميص على نسبة استخلاص الكروم، تم تغيير الكمية من 0.75 : 1 إلى 2.5 : 1 $NaOH$: خبث (وزناً). وقد جرت كافة تجارب التحميص عند درجة حرارة $500^\circ C$ م (U.S. Patent 1987 & 2004, Nos. 466483 and 40086438) لمدة 60 دقيقة. إن نتائج استخلاص الكروم التي تم الحصول عليها من معاملة المادة المحمص مع الماء بنسبة صلب: سائل (1 : 2) ممثلة بالشكل (1) والذي يبين بشكل واضح أن نسبة الاستخلاص تزداد من حوالي 29.4% إلى 95.9% بزيادة كمية الـ $NaOH$ الممزوجة مع الخبث، وبعدها تكون الزيادة في نسبة الاستخلاص ضئيلة جداً". وبمعنى آخر ليس هناك تأثير فعال يمكن أخذه بعين الاعتبار عند زيادة كمية الـ $NaOH$: الخبث أكثر من 2 : 1 (وزناً)، وعليه فقد اعتبرت النسبة الوزنية 2 : 1 لخلط هيدروكسيد الصوديوم مع الخبث هي الأفضل لعملية الاستخلاص.

- تأثير زمن التحميص

بعد تحديد النسبة الوزنية 2 : 1 لهيدروكسيد الصوديوم إلى الخبث ، تم دراسة إمكانية تقليل زمن التحميص وتأثير ذلك على استخلاص الكروم بتغيير الزمن من 30 دقيقة إلى 60 دقيقة عند درجة حرارة 500° م. إن نتائج استخلاص الكروم بدلالة زمن التحميص مبينة في الشكل (2)، حيث يوضح الشكل أن نسبة الاستخلاص تتناسب طردياً مع زمن التحميص حيث انخفضت نسبة الاستخلاص إلى 87% عند إجراء عملية التحميص لمدة 30 دقيقة. وعليه أصبح من الواضح أن زمن التحميص الأفضل للحصول على نسبة استخلاص عالية للكروم هي 60 دقيقة.



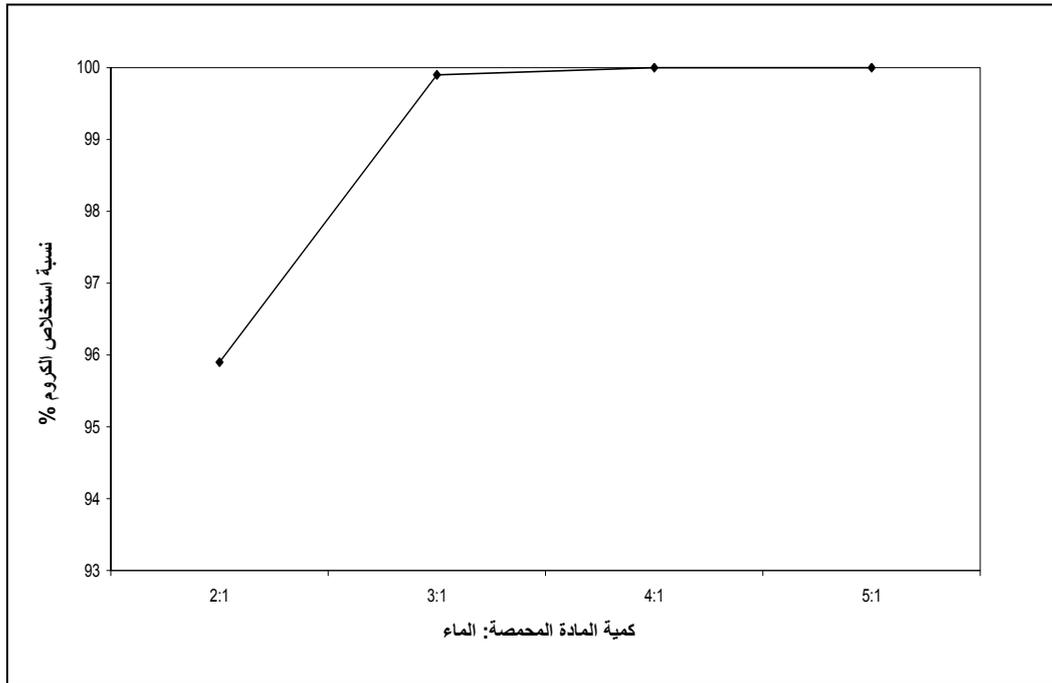
شكل (1): تأثير كمية هيدروكسيد الصوديوم إلى الخبث على نسبة استخلاص الكروم



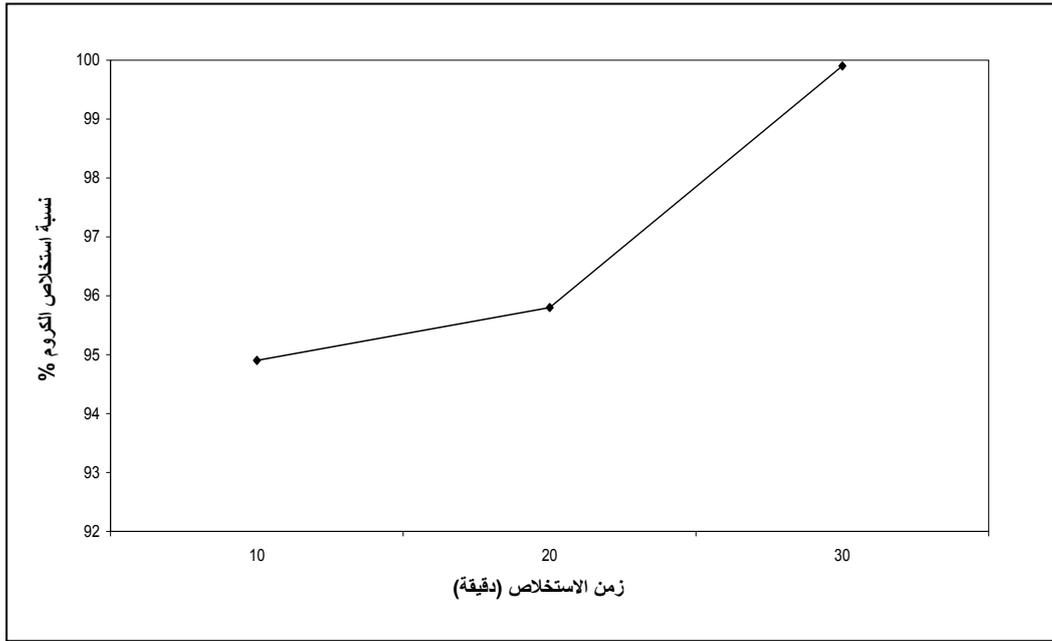
شكل (2): تأثير زمن التحميص على نسبة استخلاص الكروم

- تأثير كمية الصلب إلى الماء

تمت دراسة تأثير كمية الماء المستعملة في معاملة المواد الناتجة من عملية التحميص على نسبة استخلاص الكروم بتغيير كمية المادة المحمصة : الماء من 1 : 2 إلى 1 : 5 ("وزنا"). وقد جرت تجارب هذه الدراسة عند درجة حرارة تحميص 400° م وباستخدام الظروف المثلى التي تم الحصول عليها من التجارب السابقة الخاصة بكمية NaOH : الخبث تساوي 2 : 1 ("وزنا") وفترة تحميص 60 دقيقة. ونتائج نسبة استخلاص الكروم بدلالة كمية الماء اللازمة للاستخلاص موضحة في الشكل (3). من هذا الشكل يتضح أن 99.9% من الكروم الذي هو بهيئة كرومات الصوديوم الموجود في المادة المحمصة يمكن استخلائه باستخدام كمية ماء تعادل ثلاثة أضعاف كمية المادة المحمصة أي بنسبة 1 : 3 (صلب : ماء) وما زاد عن ذلك ليس له تأثير فعال على نسبة الاستخلاص. وعليه فقد اعتبرت هذه النسبة هي المثلى لمعاملة المادة المحمصة مع الماء. تجدر الإشارة إلى أن الفترة الزمنية التي تمت فيها عملية استخلاص الكروم من المادة المحمصة لكافة التجارب الواردة أعلاه هي 30 دقيقة، وبهدف معرفة تأثير تقليل هذه الفترة الزمنية على نسبة استخلاص الكروم فقد جرت تجربتان بزمن استخلاص 10 و 20 دقيقة. وان النتائج التي تم الحصول عليها ممثلة بالشكل رقم (4) والذي منه يتضح بأن نسبة الاستخلاص تنخفض بشكل ملحوظ عند إجراء عملية الاستخلاص بزمن 20 دقيقة عما تم الحصول عليه بزمن 30 دقيقة حيث انخفضت نسبة الاستخلاص من 99.9% إلى 95.8%، عند إجراء عملية الاستخلاص لفترة 20 دقيقة والى 94.9% عند زمن 10 دقائق. وهذا يعني أن نسبة استخلاص الكروم تتناسب طردياً مع الفترة الزمنية لعملية الاستخلاص. تجدر الإشارة هنا إلى أن جميع محاليل الكروم الناتجة من معاملة الكتلة المحمصة مع الماء كانت تحوي نسبة من شوائب المنغنيز (Mn 1.72%) والالومينا (Al₂O₃ 1.01%) والسليكا (SiO₂ 36%) مما يؤثر بشكل كبير على تحضير مركبات الكروم من هذا المحلول.



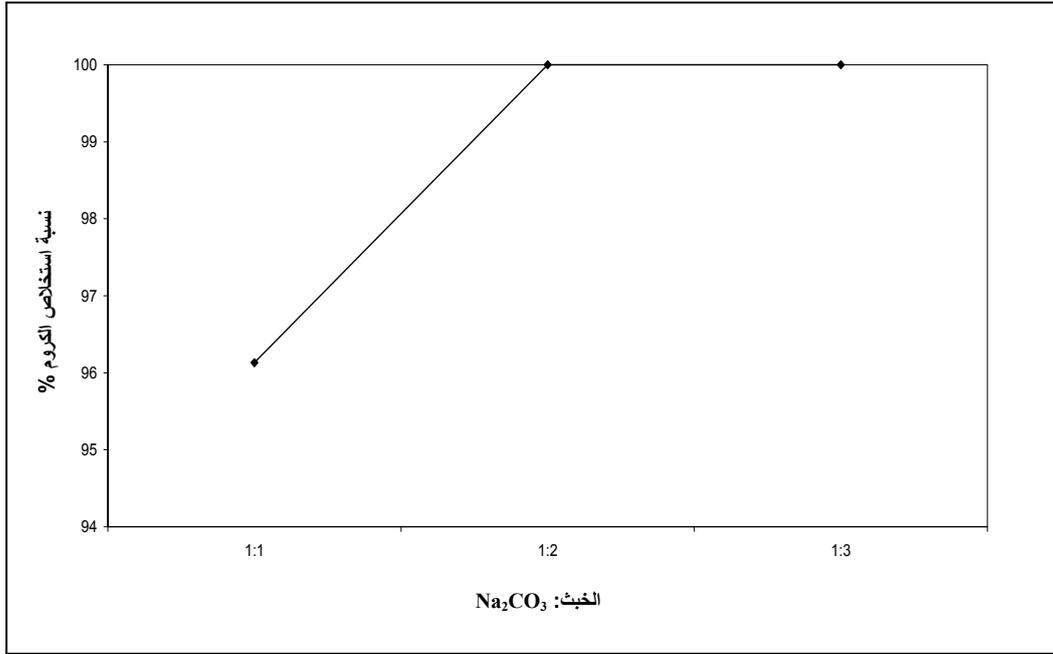
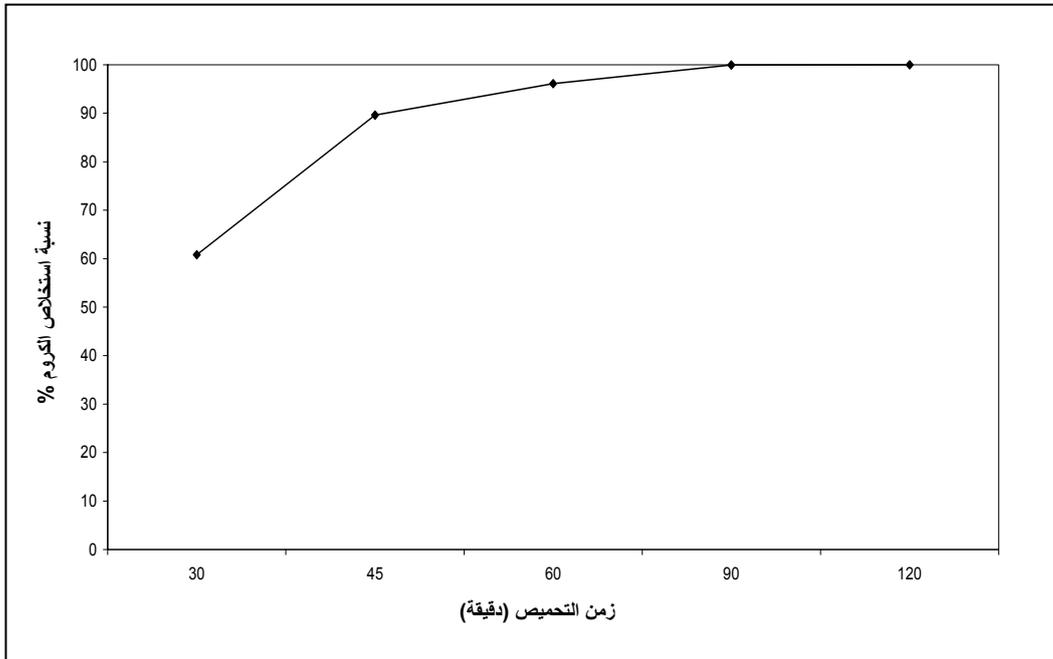
شكل (3): تأثير نسبة المادة المحمصة إلى الماء على نسبة استخلاص الكروم



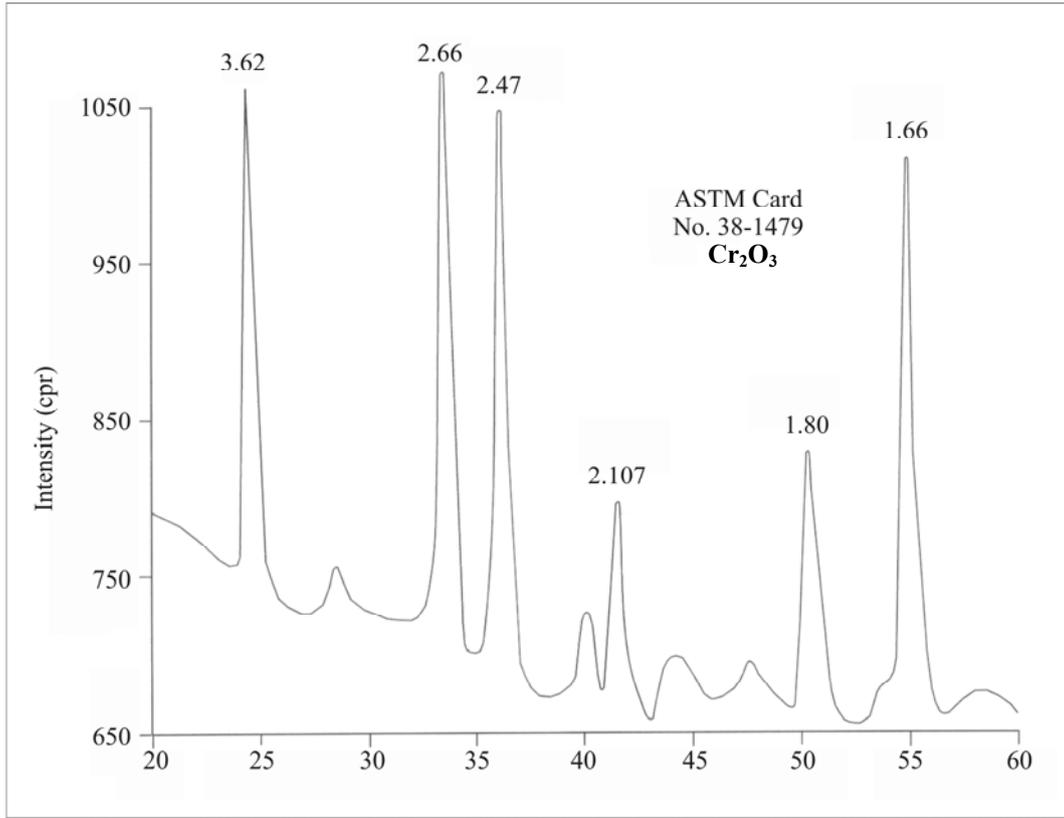
شكل (4): تأثير زمن المعاملة مع الماء على نسبة استخلاص الكروم

■ استخدام Na_2CO_3

بما أن استخدام NaOH أو Na_2CO_3 في عملية التحميص يؤدي إلى تحويل الكروم الموجود في الخبث إلى كرومات الصوديوم القابلة للذوبان بالماء وعليه فإن استخلاص الكروم من هذه المادة الناتجة من جميع تجارب التحميص مع Na_2CO_3 قد تمت باستخدام الظروف المثلى التي تم الحصول عليها من استخدام NaOH وهي نسبة صلب : ماء تساوي 1 : 3، زمن استخلاص 30 دقيقة ومن دون استخدام مصدر حراري خارجي. إن نتائج استخلاص الكروم التي تم الحصول عليها بدلالة كمية كاربونات الصوديوم المضافة إلى الخبث في عملية التحميص عند درجة حرارة 850°C م وزمن 60 دقيقة ممثلة بالشكل (5) والذي يتبين منه أن زيادة كمية كاربونات الصوديوم إلى الخبث في شحنة التحميص تزيد من نسبة استخلاص الكروم ، حيث أمكن تحقيق نسبة استخلاص تصل إلى 100% بزيادة الكمية من 1 : 1 وزنا" (Na_2CO_3 : خبث) إلى 2 : 1 وزنا" ، علماً أن نسبة الاستخلاص التي تم الحصول عليها باستخدام نسبة 1 : 1 وزنا" (Na_2CO_3 : خبث) هي 96%. ولكن من النتائج المبينة بالشكل (6) التي تم الحصول عليها من دراسة تأثير زمن التحميص على نسبة استخلاص الكروم باستخدام النسبة الوزنية 1 : 1 (Na_2CO_3 : خبث) يتضح إمكانية الحصول على نسبة استخلاص تصل إلى 100% وذلك بزيادة زمن التحميص إلى 90 دقيقة وبناءً على ذلك فإنه يمكن الادعاء بأن الظروف المثلى لعملية تحميص الخبث مع كاربونات الصوديوم اللازمة لتحقيق نسبة استخلاص للكروم تصل إلى 100% هي باستخدام كميات وزنية متساوية من كاربونات الصوديوم والخبث 1 : 1 وزنا" وزمن تحميص مدته 90 دقيقة. بناءً على نتائج تحليل نسبة الكروم لراسب الـ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ من محلول الاستخلاص (محلول كرومات الصوديوم) الذي تم الحصول عليه من تطبيق الظروف المثلى لاستخدام كاربونات الصوديوم في عملية التحميص تبين بأن نسبة استرجاع الكروم من محلول الاستخلاص هي 99.98%، حيث أشارت التحاليل الكيميائية إلى أن محتوى الكروم في المحلول المتبقي بعد ترسيب وفصل الـ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ لا يزيد عن 0.02% Cr . بينت نتائج فحوصات الأشعة السينية والتحليل الكيميائي للمادة الناتجة من حرق الـ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ عند درجة حرارة 1100°C م بأن المادة هي Cr_2O_3 وكما هو مبين بالشكل (7) لمخطط الأشعة السينية الحادة وأن نسبة محتواه من الكروم هي 68.5%، أي أن نقاوة الـ Cr_2O_3 المنتج تصل إلى حوالي 99.98% .

شكل (5): تأثير كمية Na_2CO_3 إلى الخبت على نسبة استخلاص الكروم

شكل (6): تأثير زمن التحميص على نسبة استخلاص الكروم

شكل (7): مخطط الأشعة السينية الحائدة لأوكسيد الكروم (Cr_2O_3)

المناقشة

بينت التجارب التي أجريت لاستخلاص الكروم من الخبث بأن هذه العملية تعتمد إلى حد كبير على مرحلة تحميص الخبث مع المادة القلوية $NaOH$ أو Na_2CO_3 وتحول الكروم إلى كرومات الصوديوم القابلة للذوبان في الماء، وأن كفاءة هذا التحول يعتمد على النسبة الوزنية للمادة القلوية المضافة إلى الخبث وكذلك الزمن اللازم لإتمام عملية التحول ضمن الدرجة الحرارية التي تتم فيها عملية التحميص. كما وأن وجود كاربونات الكالسيوم أو أوكسيد الكالسيوم ضمن الشحنة الداخلة لعملية التحميص له تأثير في زيادة كفاءة تكون الكرومات، حيث يمنع اندماج المواد المتفاعلة وبالتالي سهولة فصل نواتج التحميص عن الأوعية الحاملة لها كما ويعمل على تكوين كتلة مسامية تتيح للهواء مجالا أفضل للدخول إليها وبالتالي توفير الجو المؤكسد اللازم لأكسدة أوكسيد الكروم الثلاثي $[(Cr^{+3})Cr_2O_3]$ وتحوله إلى كروم سداسي (Cr^{+6}) المتمثل بكرومات الصوديوم. لقد وجد أيضا أن نسبة السائل إلى الصلب له دورا أساسيا في عملية استخلاص الكروم من المواد المحمصّة، حيث بينت النتائج ازدياد نسبة استخلاص الكروم بزيادة هذه النسبة ولكن إلى حد مناسب يسمح باستخلاص كامل للكروم الموجود في الشحنة المحمصّة. وقد بينت النتائج إمكانية تحقيق نسبة استخلاص تصل إلى 100% عند الظروف المثلى للتحميص بـ $NaOH$ أو Na_2CO_3 وباستخدام نسبة سائل : صلب 3 : 1 لاستخلاص الكروم في كلا الحالتين . علما أن الظروف المثلى للتحميص باستخدام $NaOH$ و Na_2CO_3 هي كما يلي :

Na_2CO_3	$NaOH$	
850	400 - 500	درجة الحرارة ($^{\circ}C$)
90	60	الزمن (دقيقة)
1 : 1	1 : 2	نسبة المادة القلوية: خبث
3 : 1	3 : 1	نسبة المادة المحمصّة: الماء

إن عملية ترسيب الـ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ من محلول كرومات الصوديوم (محلول الاستخلاص) بعد اختزال Cr^{+6} الموجود في المحلول إلى Cr^{+3} بواسطة NaHSO_3 وفي وسط قاعدي قد بينت كفاءتها على الطريقة التقليدية التي يتم فيها تعديل وسط المحلول إلى وسط حامضي قبل ترسيب الـ $\text{Cr}(\text{OH})_3$. حيث بينت النتائج إمكانية استرجاع 99.98% من الكروم الموجود في محلول الاستخلاص بشكل راسب ذو قوام حبيبي سهل الفصل بالترشيح. كما أن إجراء عملية الاختزال في وسط قاعدي عالي (11 = pH وأكثر) سوف يبقى على الألومينا أو السليكا الموجودة في المحلول بحالة ذائبة ولا تترسب وإنما الذي يترسب هو $\text{Cr}(\text{OH})_3$ فقط وهذه المواد تبدأ بالترسيب في حال انخفاض القاعدية إلى دون $\text{pH} = 9.6$ (U.S.P., 1989, No.478708). وعليه فإن الطريقة التقليدية لترسيب الـ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ تحتاج إلى إجراء عملية ترشيح للمواد المترسبة نتيجة انخفاض الـ pH بإضافة الحامض قبل إجراء عملية الاختزال بالمادة المختزلة، وهذه مرحلة إضافية عن ما هو الحال بإجراء الاختزال في الوسط القاعدي وكذلك تقادياً لترسيب الـ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ بشكل جيلاً تيني عند ترسيبه بعد الاختزال الأحامضي بحيث يصعب ترشيحه. كما بينت النتائج بأن نسبة استرجاع الكروم من محلول الاستخلاص بالطريقة التقليدية لا تتجاوز عن 55%. وبناءً على ما جاء أعلاه فإن أوكسيد الكروم (Cr_2O_3) الذي تم تحضيره (من حرق $\text{Cr}(\text{OH})_3$ عند درجة حرارة 1100 $^\circ\text{C}$) ذو نقاوة عالية تصل إلى حوالي 99.96% وهو بشكل مسحوق أخضر مما يتيح استخدامه في العديد من الصناعات .

الاستنتاجات

- بناءً على نتائج التجارب التي أجريت لاستخلاص الكروم واسترجاع أوكسيد الكروم من الخبث الناتج من عملية إنتاج الصلب في فرن الحث الكهربائي يمكن أن نستنتج ما يلي:
- تعتبر عملية المعاملة الحرارية للخبث مع المواد القلوية وبالأخص هيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم العامل الأساسي في استخلاص الكروم.
 - إمكانية استخلاص الكروم بنسبة قد تصل إلى 100% بتحميم الخبث مع هيدروكسيد الصوديوم عند درجة حرارة (400 – 500) $^\circ\text{C}$ وبنسبة وزنية للهيدروكسيد :الخبث (2 : 1) ومن ثم الإذابة بالماء بنسبة 3 : 1 (ماء : خبث)
 - إمكانية استخلاص الكروم بكفاءة عالية باستخدام مادة كربونات الصوديوم حيث أمكن الحصول على نسبة استخلاص تصل إلى حوالي 100% عند الظروف المثلى للاستخلاص باستخدام هذه المادة وهي:

درجة الحرارة التحميم	850 $^\circ\text{C}$
زمن التحميم	90 دقيقة
النسبة الوزنية للكربونات : الخبث	1 : 1
نسبة الماء : الصلب	1 : 3
زمن الإذابة	30 دقيقة
 - إمكانية تحضير أوكسيد الكروم الأخضر من محلول كرومات الصوديوم بنقاوة تصل إلى حوالي 99.98% .

المصادر

- البصام، خلدون و جلوب، سلامة، 2001. استخلاص الكروم وتحضير أوكسيد الكروميك من الحماء الناتجة من معالجة المطروحات السائلة لمعمل المحركات الكهربائية للشركة العامة للصناعات الكهربائية. الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين ، تقرير داخلي رقم 2685.
- Burkart, A., 2006. Chromium recovery from stainless steel slag by melting in an arc furnace. Safety and Reliability in Chemical and Materials. Issue No.2, 23 red FeO.
- Fendorf, S.E., Fendorf, M., Sparks, D.L. and Gronsky, R., 1992. Inhibitory mechanisms of chromium (+3) oxidation by MnO_2 . Journal of Colloid and Interface Science.
- Johan, V.D., 1999. Recycling and valorization of stainless steel slag. European Commission Industrial and Materials Technologies. p. 1 – 10.
- Keith, D.H. and Errol. G.K., 1982. Extraction of vanadium from N.Z. steel slags using a salt – roast/ leach process. Processes. Astrals. Inst. Min. Metall, No. 283, Sept, p. 37 – 42.
- Meyer, R.J. and Erich, E. H., 1962. Chrome. Gmeling Handbuch Der Anorganische Chemie. Verlag Chemie, GMBH, Weinheim/ Bergstrase, 418pp.
- Masafumi, M., Nobuo, S. and Yukio, M., 1981. Chromium recovery from chromium containing slag. Conversion and Recycling. Vol.4, No.3, p. 137 – 144.
- Matthew, G.J., James, K.B., and Brendan, J.K., 2000. Recovery of chromate from electroplating sludge. Waste Management and Research, 18(4), p. 380 – 385.

- Pettine, M. and Millero, F.J., 1990. Chromium speciation in Seawater: The probable role of hydrogen peroxide. *Limnology and Oceanography* 35, 730-736. ISI. Cited in *Waste Management and Research*, 2000. Vol. 18 (4), p. 380 – 385.
- Palmer, C.D., and Puls, R.W., 1994. Natural attenuation of hexavalent chromium in groundwater and soils. EPA/ 540/ S-94/ 505. Washington, D.C:U.S. Environmental Protection Agency. TIC: 243413.
- Ray, H.S., Sridhar, R. and Abraham, K.P., 1994. Extraction of non ferrous metals. 2nd Edition, Affiliated East – West Press Private Limited, 531pp.
- Takamitsu, N., Kunihiro, N., and Katsumi, M., 2004. Recovery rate of chromium from stainless steel slag by iron melts. *Iron and Steel Institute of Japan International (ISIJ)*, Vol.44, No.4, p. 665 – 672.
- U.S.Geological Survey, 2001. Metals Recycling Mineral industry survey, Annual review. www.bam.de/eu/aktuell/Presse/newsletter/newsletter_medien/n1-2-.
- United State Patent. (1987), No. 4668483
- United State Patent. (1989), No. 4798708
- United State Patent. (2004), No. 40086438
- Whelan, E.P., 2000. The recovery of chromium from hazardous plating sludge. EPA.