

Izabela HUDYMA

Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej

NOWA METODA ODZYSKIWANIA MAGNEZU I NIKLU Z SERPENTYNITÓW

Nikiel i magnez są pierwiastkami używanymi głównie do wyrobu stali wysokogatunkowych oraz specjalnych stopów lekkich. Czysty nikiel ze względu na swoje właściwości antykorozyjne, jest wykorzystywany do wyrobu aparatury chemicznej, urządzeń w technice elektronowej, ogniw oraz jako katalizator. Magnez jako metal wchodzi w skład stopów używanych do budowy samolotów, samochodów, w technice raketowej, jądrowej i innych. Z dodatkiem glinu i cynku tworzy również materiał antykorozyjny. Oprócz tego używany jest jako reduktor przy otrzymywaniu wana-du, chromu, berylu, tytanu, cyrkonu i uranu.

Poza zastosowaniem w hutnictwie, magnez jest mikroelementem, poszukiwanym przez rolnictwo. Jego niedobór w roślinach powoduje poważne schorzenia u ludzi i zwierząt [2]. Ocena zawartości magnezu w glebach polskich wykazała wysoki niedobór tego pierwiastka [1]. Wprowadzenie do użytków rolnych koniecznej ilości magnezu (135000 t/Mg) wymagałoby kilkakrotnego zwiększenia importu tego pierwiastka do kraju [1,3].

Bogatym, a niewykorzystanym źródłem magnezu są dolnośląskie serpentynity, traktowane do tej pory jako surowiec wyłącznie niklowy. Serpentynity z obszaru Szklar i Braszowic różnią się zawartością magnezu i niklu. I tak krzemianowa ruda szklarska zawiera około 5,6% Mg i 0,7 Ni, natomiast ruda magnezytowa z kopalni Konstanty Braszowice zawiera średnio 13,5% Mg i 0,1% Ni [4].

Uwolnienie magnezu i niklu z komórki krzemianowej może zostać dokonane na drodze pirometalurgicznej lub hydrometalurgicznej. Otrzymywanie niklu z rud tlenkowych posiada obszerną literaturę światową. Z najważniejszych metod pirometalurgicznych należy wymienić proces Uginy [5-7] i proces HSO-RTCP [8,9]. Najbardziej znane metody hydrometalurgiczne to ługowanie kwasem siarkowym laterytów kubańskich z Moa Bay [7-12] oraz ługowanie amoniakalne znane jako metoda Nicaro wraz z jej modyfikacjami [13-15]. W Polsce w latach siedemdziesiątych prowadzono

obszerne badania nad odzyskiem niklu z serpentynitów dolnośląskich [16-21].

Magnez z serpentynitów odzyskiwano przeważnie metodami hydrometalurgicznymi. Jedynie w przypadku występowania w złożu żył magnezytowych można zastosować do oddzielenia tlenku magnezu metodą grawitacyjną. Polega ona na wstępnym prażeniu rudy i wykorzystaniu różnic w ciężarach właściwych otrzymanego tlenku magnezowego i skały płonnej.

Literatura światowa opisuje metody rozkładu surowego i wstępnie spiekanego serpentynitu kwasami: siarkowym, solnym, azotowym i fosforowym, oraz ługowanie magnezu pod zwiększonym ciśnieniem w układach H_2O-CO_2 i H_2O-SO_2 . Znane są również przypadki ługowania magnezu solami amonowymi.

Ługowanie surowego lub spiekanego serpentynitu kwasem siarkowym prowadzi do otrzymania rozpuszczalnego siarczanu magnezu. Najstarsze metody ługowania zostały osłonięte patentem w 1945 r [25]. Następne opracowania należą do Japończyków [26, 27], w których autorzy zalecają używanie rozcieńczonego kwasu w celu zapobiegania powstawania żelu krzemionkowego. W Polsce badania nad otrzymywaniem magnezu i niklu z dolnośląskich rud krzemianowych prowadzono w Politechnice Wrocławskiej [18]. Badania zakończono patentem [23] zastrzegając dwustopniowy, przeciwpądowy sposób ługowania surowego serpentynitu.

Badania nad otrzymywaniem magnezu z surowych i spiekanych rud krzemianowych przy pomocy kwasu solnego były prowadzone już w latach czterdziestych. Autorzy ługowali serpentynit 20% HCl w temperaturze 368 K, utleniali powietrzem metale trójwartościowe i usuwali je w postaci wodorotlenków. Z filtratu otrzymywano sześciowodny chlorek magnezu lub po neutralizacji jego sodą - zasadowy węglan magnezu [29-33].

Surowe rudy krzemianowe ługowano kwasem azotowym, a otrzymany roztwór neutralizowano tlenkiem magnezu, sodą lub amoniakiem [34, 35]. W temperaturze 773 K rozkładano otrzymane hydraty magnezowe na tlenek magnezu i tlenki azotu.

Do autorów polskich należy opracowanie technologii otrzymywania magnezu z serpentynitów dolnośląskich poprzez ługowanie rudy 40% HNO_3 w 340 K [36]. Z roztworu wytrącano sodą zasadowy węglan magnezowy. W ostatnich latach opracowano również metodę otrzymywania wysokiej czystości tlenku magnezowego przez ługowanie kwasem azotowym węglanu magnezowego, a następnie dwustopniową neutralizację filtratu [37].

W latach siedemdziesiątych badacze japońscy opublikowali dane dotyczące ługowania surowego serpentynitu gorącym kwasem fosforowym [38-40]. Stężenie kwasu fosforowego wynosiło od 20-40% i zależało od wstępnego spiekania surowca. Po neutralizacji filtratu amoniakiem, otrzymywano hydraty fosforanów amonowo-magnezowych.

Do jednej z ciekwaszych metod hydrometalurgicznych należy ługowanie prażonych rud krzemianowych roztworami soli amonowych. Zaletą takiego procesu jest wysoka selektywność wydzielania magnezu. Krzemionka, żelazo i glin ługuje się z takich roztworów minimalnie. Badacze rumuńscy ługowali spieczony serpentynit w 973 K i odzyskiwali około 70% magnezu zawartego w rudzie [41]. Istnieje również wzmianka o patencie amerykańskim dotyczącym ługowania rudy prażonej z siarczanem amonu [42].

W latach pięćdziesiątych badawcze radzieccy [43,44], a następnie w latach sześćdziesiątych badacze japońscy [45,46] zaproponowali ługowanie serpentynitu gorącym 10% roztworem siarczku. Odzyskano w ten sposób z rudy 80% magnezu. Z przesączu zawierającego chlorek magnezu wytrącono przez odpowiedni dobór odczynnika wodorotlenek magnezu lub fosforan.

Poniżej przedstawiono badania nad ługowaniem rudy laterytowej z okolic Szklar, prażonej z siarczanem amonowym. Uzyskane wyniki opublikowano z okazji zgłoszeniem patentowym [47].

Część eksperymentalna

Surowce

Do badań używano krzemianową rudę niklową, pochodzącą z ZGR Szklary. Z rudy tej wydzielono frakcję drobnosiarnistą, w której ziaren poniżej 1,02 mm było 9%, klasy ziarnowej $-1,02+0,075$ mm 48%, klasy $-0,075+0,045$ mm 15%, oraz klasy poniżej 0,045 mm 28%. Ruda ta zawierała 3,18% Mg i 0,91% Ni. Rudę mieszano z siarczanem amonu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zoda produkcji POCh Gliwice.

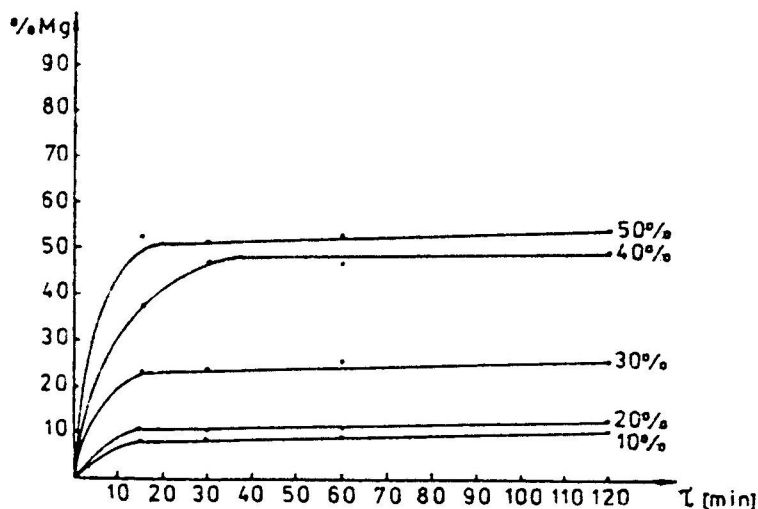
Metodyka badań

Próbki do badań otrzymywano poprzez zmieszanie różnych części wagowych siarczku amonu z rudą. Próbki spiekano w atmosferze powietrza zmieniając czas i temperatury spiekania. Próbki wygrzewano temperaturach 673, 723, 773, 823 i 873 K, przez 2, 2,5 oraz 3 godziny. Kalcynowane próbki ługowano wodą zmieniając stosunek fazy stałej do cieczy, który wynosił 1 : 4, 1 : 3 i 1 : 2,5. Dla każdej z badanych próbek oznaczano ilości magnezu i niklu przechodzące do roztworu po 15, 30, 60, 90 i 120 minutach ługowania. W czasie ługowania próbki mieszało się szybkością 700 obr./min.

Wyniki badań

Z surowej rudy krzemianowej po dwu godzinach ługowania wodą w temperaturze 363 K otrzymuje się zaledwie $3 \cdot 10^{-3}\%$ magnezu zawartego w surowcu. Ruda rozpuszczona w wodzie ma odczyn alkaliczny i jej pH wynosi 8,4.

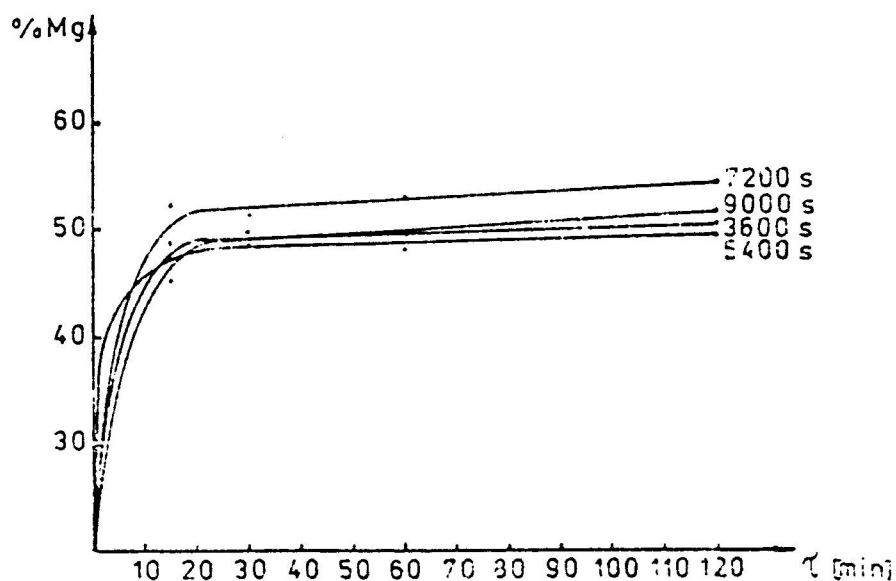
Wykonano serię spieków rudy krzemianowej z siarczkiem amonu, wprowadzając do próbek odpowiednio 10, 20, 30, 40 i 50% wagowych soli amonowej. Na rysunku 1 przedstawiono zależność stopnia wyługowania magnezu od zawartości soli amonowej w próbce. Badane próbki spiekano przez dwie godziny w 723 K. Z rysunku wynika, że stopień wyługowania magnezu zależy od zawartości soli amonowej w próbce i jest najwyższy przy wprowadzeniu siarczamu amonowego do rudy przy stosunku 1:1.



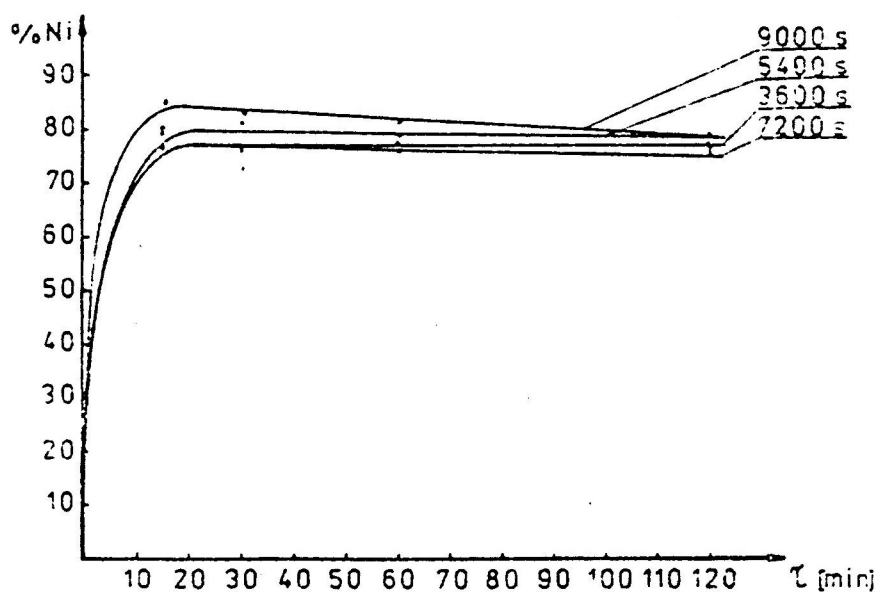
Rys. 1. Wpływ zawartości $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w próbce na stopień wyługowania magnezu. Próbkę spiekano w 723 K przez 7200 s.

To wysokie zużycie soli amonowej związane jest z ubytkiem masy prażonych próbek. Ubytek masy wzrasta wraz z ilością soli amonowej wprowadzonej do próbki i temperaturą jej prażenia. Dla próbek zawierających 10, 20, 30, 40 i 50% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ubytek masy w 723 K wynosi 6,2%, 6,5%, 13,2%, 14,7% oraz 22,3%. Dla próbki zawierającej 50% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i wygrzewanej w temperaturach 623, 723, 773, 823 i 873 K ubytek masy wynosi odpowiednio 18%, 22,3%, 35,2%, 41,5% oraz 41,8%.

W kolejnych badaniach oznaczono czas spiekania próbek, potrzebny do otrzymywania rozpuszczalnych soli magnezu i niklu. Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono ilości magnezu i niklu otrzymane z próbek spiekanych przez jedną, półtorej, dwie i trzy godziny w temperaturze 723 K.



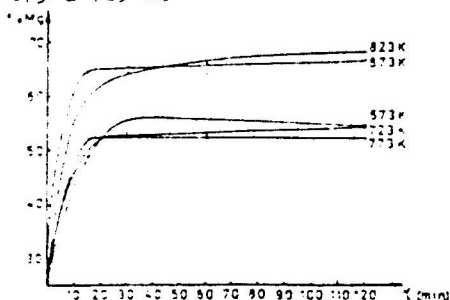
Rys. 2. Zależność stopnia wyługcwania magnezu od czasu spiekania. Próbkki 50% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 50% rudy. Temperatura 723 K.



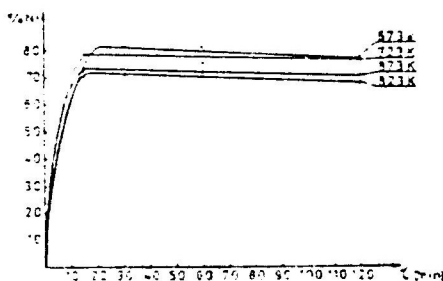
Rys. 3. Zależność stopnia wyługcwania niklu od czasu spiekania próbekki 50% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 50% rudy w temperaturze 723 K.

Jak wynika z badań, czas wygrzewania próbek nie ma istotnego wpływu na ilości magnezu i niklu wyługowane ze spieku. Charakterystyczny jest natomiast wysoki uzysk niklu (około 85%) otrzymywany po krótkich czasach ługowania wynoszących 15 minut.

W kolejnej serii badań określono wpływ temperatury na ilości magnezu i niklu, przeprowadzonych z próbek do roztworu. Na rys. 4 i 5 przedstawiono krzywe ługowania magnezu i niklu z próbek spiekanych w temperaturach od 623 do 873 K. Z przeprowadzonych badań wynika, że wysokie temperatury 823 i 873 K sprzyjają odzyskowi magnezu. Nikiel natomiast jest łatwiej odzyskiwać z próbek prażonych w temperaturze 673 i 723 K.



Rys. 4. Zależność stopnia wyługowania magnezu od temperatury spiekania. Próbka $50\%(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 50\%$ rudy, czas spiekania 7200 s.

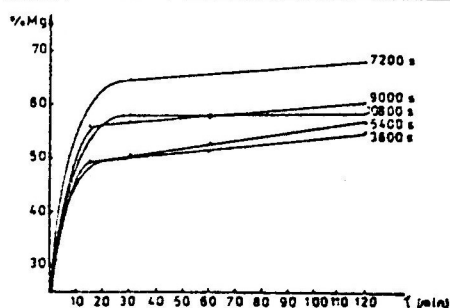


Rys. 5. Zależność stopnia wyługowania niklu od temperatury spiekania. Próbki $50\%(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 50\%$ rudy, czas spiekania 7200 s.

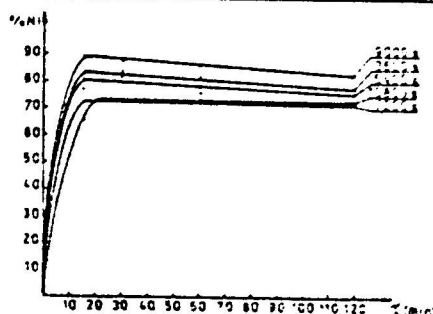
W poszukiwaniu warunków korzystnych do odzyskania magnezu z rudy wykonano serię prób, w których przebadano wpływ czasu spiekania surowca w temperaturze 823 K. Na rys. 6 i 7 przedstawiono wyniki badań otrzymane w tej serii prób. Największe ilości magnezu, ok. 70%, odzyskuje się z próbki spiekanej przez dwie godziny, natomiast 90% odzyskanie niklu wymaga spiekania przez 3 godz. Z próbki spiekanej przez dwie godziny odzyskuje się jedynie 70% niklu.

W czasie prowadzenia ługowania stwierdzono, że sposób wprowadzania próbki do wody ma wpływ na ilości odzyskiwanego magnezu i niklu. W zależności od tego czy materiał kalcynowany jest ogrzewany z wodą do temperatury ługowania, czy wprowadzany do wody w temperaturze 363 K zależy ilość wyługowanego magnezu i niklu.

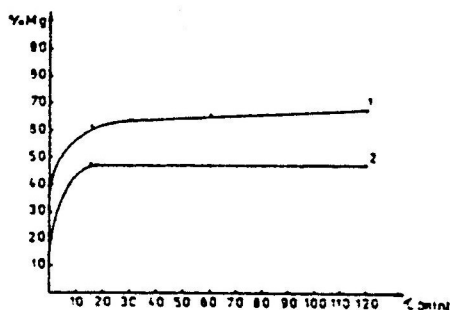
Na rysunkach 8 i 9 przedstawiono ilości odzyskanego magnezu i niklu z próbek ługowanych w sposób opisany. Jeżeli próbkę ogrzać wraz z wodą do temperatury 363 K i ługować ją w tej temperaturze, otrzymuje się o 20% magnezu więcej, niż w przypadku próbki wprowadzonej do gorącej wody. W przypadku niklu korzystniejsze jest wprowadzenie próbki



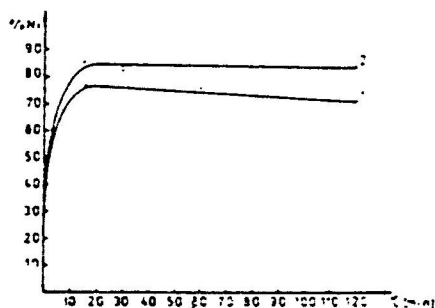
Rys. 6. Zależność stopnia wylugowania magnezu od czasu spiekania próbki 50% $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ + 50% rudy w temperaturze 823 K.



Rys. 7. Zależność stopnia wylugowania od czasu spiekania próbki 50% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 50% rudy w temperaturze 823 K.



Rys. 8. Wpływ sposobu wprowadzania próbki do roztworu lugującego na uzysk magnezu: krzywa 1 - próbka ogrzewana w wodzie do 363 K, krzywa 2 - próbka wprowadzona do wody w 363 K. Próby 50% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 50% rudy, temperatura spiekania 823 K, czas spiekania 7200 s.



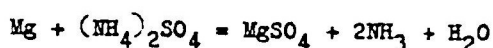
Rys. 9. Wpływ sposobu wprowadzania próbki do roztworu lugującego na uzysk niklu: krzywa 1 - próbka ogrzewana w wodzie w 363 K, próbka 50% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 50% rudy, temperatura spiekania 823 K, czas spiekania 7200 s.

do wody gorącej, gdyż ogrzewanie próbki wraz z wodą od temperatury lugowania obniża uzysk magnezu o 10%.

Wnioski

1. Spiekanie krzemianowej rudy laterytowej wraz z siarczanem amonu, który jest tanim produktem odpadowym, pozwala odzyskać z rudy magnez i nikiel poprzez proste lugowania kalcynowanej mieszaniny wodą.

2. W rudzie spiekanej w ilościach równoważnych z siarczanem amonu powstają w temperaturach do 873 K łatwo rozpuszczalne sole magnezu i niklu. Według Ianu i Totoescu [41] reakcję chemiczną, zachodzącą podczas prażenia można wyrazić wzorem:



Natomiast autorzy japońscy[42] sądzą, że rozpuszczalne sole magnezu powstają w wyniku reakcji serpentynitu z pirosiarczanem, który się tworzy przez rozkład siarczanu amonu. Z obliczeń własnych i danych eksperymentalnych wynika, że ilość soli amonowej, biorąca udział w reakcji odpowiada powstaniu związku podwójnego typu $\text{MgSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Pozostały nadmiar soli amonowej wysublimowuje w warunkach reakcji i powinien być zwracany do obiegu w procesie technologicznym.

3. Związki niklu powstające w wyniku spiekania rudy z siarczanem amonu są lepiej rozpuszczalne w wodzie niż związki magnezu. Z próbek spiekanych w temperaturze od 873 K można odzyskać około 90% niklu i 70% magnezu.

4. Z przeprowadzonych badań wynika, że nie można wyznaczyć wspólnych parametrów procesu dla odzyskania najwyższych ilości magnezu i niklu z rudy. Parametry takie jak temperatura i czas spiekania oraz czas i sposób ługowania próbek różnią się w przypadku obu pierwiastków. Stąd też istnieją możliwości ustawienia procesu technologicznego na maksymalny odzysk niklu bądź magnezu. Całkowite odzyskanie obu metali z surowca krzemianowego wymaga pewnych modyfikacji procesu.

Literatura

1. R. Mantteuffel, i in., Chemia dla rolnictwa, Konferencja PAN, Jabłonna, 1983 tajne.
2. J. Aleksandrowicz, Nie ma chorób nieuleczalnych, Wyd. Iskry, Warszawa, 1982.
3. I. Hudyma, Bilans wtórnego magnezu w Polsce, Raporty Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rząd. Pol. Wr. w opracowaniu.
4. I. Hudyma, L. Ferenc, Raport nr 19 Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rząd. Pol. Wr., Wrocław 1981.
5. E.B. Coleman, N.J. Ledensky, Metalle, 3, 197-201, 1968.
6. K. Radźwiecki, Hutnik, 7/8, 298-300, 1961.
7. J. Godek, Rudy i Metale Nieżelazne, 12, 661-666, 1968.
8. E.F. Fitzhugh, D.C. Seidel, Trans. Soc. Min. Engrs. AIME, 238, 380-386, 1976.
9. D.C. Seidel, E.F. Fitzhugh, Trans Soc. Min. Engrs. AIME, 241, 261-268, 1968.
10. M. Ammau-Chokrum, Industr. Min. Fevr, 1-8, 1976.
11. E.T. Carlson, G.S. Simons, Inter. Publ. N.Y., 1961.
12. N.Y. Mackiv, Can. J. Chem. Eng., 46, 3. 1968.

13. M.H. Caron, J. Mat. 1, 67-90, 1950.
14. L.F. Power, G.H. Geager, Min. Engng., 8, 32-51, 1977.
15. Gereenvale the first Austr. Min. Mag., 129/6, 504-505, 1973.
16. Wesołowski i in., Patent PRL, nr 45778, 1963.
17. M. Starczewski, S. Szymoniak, B. Szymoniak, Pat. PRL, nr 16650, 1974.
18. W. Charewicz, i in., Raport nr 45, Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pier. Rzad. Pol. Wr., Wrocław 1975.
19. W. Walkowiak, W. Łulak, W. Charewicz, Inst. Met. Niezel., Sesja Naukowa, Mat. Konf. cz. 2, 373-382, Gliwice 1977.
20. I. Hudyma, i in., Badania podstawowe nad segregacją ubogich rud krzemianowych, Raporty nr 91/76, 123/78, 1/79, 37/80, Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rzad. Pol. Wr., Wrocław.
21. I. Hudyma, J. Laskowski, A. Grotowski, Poradnik Górnika, Wyd. Śląsk, 541-555, 1976.
22. I. Hudyma, A. Grotowski, Inst. Chem. Niezel., Sesja Naukowa, Mat. Konf., t. 3, cz. 2, 401-424, Gliwice 1977.
23. I. Hudyma, T. Chmielewski, Fizykochem. Probl. Mineral., z. 13, 75-87, 1981.
24. I. Hudyma, Patent PRL nr 111935, 1982, Patent PRL nr 115082, 1982.
25. H.R. Brandenburg, Patent U.S. nr 2384010, 1945 za M. Waganari, A.J. Plumpton, R. de Honillier, Cim. Bullet. Dec., 144-155, 1930.
26. H. Nase, Kogyo Kagaku Zasshi, v. 58, 92-95, 1955, v. 59, 336-339, 1956, v. 60, 11-14, 1961.
27. C. Sakamoto, Kogyo Kagaku Zasshi, v. 65, 1575-1563, 1962.
28. W. Charewicz i in., Patent PRL nr 109239, 1931.
29. R.G. Granville, Patent Can. nr 411175, 1943, patrz poz. 25.
30. H.R. Brandenburg, Patent U.S. nr 2384009, 1945.
31. G.W. Pawel, J. Am. Soc., 28, 360-362, 1945.
32. E.A. Gee, M.T. Povel, Patent U.S. nr 2549798, 1951.
33. J. Marek, P. Pawlek, Birngardis Ruther M. J. Aust., Patent nr 328755, 1976, Cand. Patent nr 1034385, 1973.
34. P. Kazuhar, Bull. Soc. Chim. Belgrad, v. 13, 245-250, 1943.
35. D. Drognlescu, O. Gogu, P. Tribunescu, Bull. Stint. Techn. Inst. Polit. Timisoara, v. 11, 81-89, 1966.
36. W. Mazgaj, K. Baran, W. Bielicki, E. Lue, Przem. Chem., 41/5, 257-259, 1962.
37. Z. Walihóra, Z. Pol. Tech. Rev., 8/9, s. 6-8, 1980.
38. R. Ikeno, S. Washio, Kogyo Kagaku Zasshi, v. 62, 1953-1555, 1959, patrz poz. 25.
39. J. Arai, S. Magai, Kogyo Kagaku Zasshi, v. 64, 1897-1903, 1961.
40. C. Sakamoto, Kogyo Kagaku Zasshi, v. 65, 153-163, 1962.

41. A. Ianu, D. Totoescu, Akad. Rep. Rom. Stud. Cer. Chim., 3, 33-54, 1955.
42. K. Tanaka, H. Katayama, H. Tanaka, H. Mur, Kogyo Daig. Kes, Hok. 6/1, 255-261, 1976.
43. O.P. Mczedlov-Petrosjan, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, v. 87, 449-451, 1951.
44. K.K. Strellov, Žur. Prikl. Chim., v. 26, 1091-1094, 1953.
45. H. Kikuchi, A. Takano, Hokkaido-ritsu, Kog. Sh. Hok. Japan, 18-22, 23-27, 1968.
46. T. Yamada, M. Kumarova, S. Nagai, Kogyo Kogyo Zasshi, v. 71, 1615-1618, 1968, patrz poz. 25.
47. I. Hudyma, Zgłoszenie Patentowe nr 240289 z dnia 7.02.1983.

NEW METHOD FOR RECOVERY OF MAGNESIUM AND NICKEL FROM SILICATES ORES

A new method of recovery of magnesium and nickel from silicate ores has been presented. The ore is roasted with ammonium sulfate up to 823 K and obtained calcined material is leached with tap water at 363 K. The recovery of Mg and Ni is 70% and 90% respectively.