

Barbara KOŁODZIEJ¹, Zbigniew ADAMSKI¹

KWAŚNE ŁUGOWANIE POLIMETALICZNYCH RUD KOBALTU

W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, że najlepszym czynnikiem ługującym rudę kobaltową ze złoża Copperbelt w Afryce jest 1.5 M kwas solny. Ługowanie prowadzone w temperaturze 90°C pozwala po 10 minutach uzyskać 90 - cio procentowe wyługowanie kobaltu i około 100 - tu procentowe wyługowanie miedzi.

Zobojętnianie roztworów po ługowaniu do pH 4.7 (przy użyciu roztworu NaOH) pozwala na całkowite usunięcie z roztworu żelaza i częściowe miedzi (~34%). Z roztworów chlorkowych, na drodze elektrolizy przeponowej można odzyskać zarówno czysty kobalt jak i kobalt z miedzią. Zależy to od składu roztworów poddawanych elektrolizie. Orientacyjna wydajność elektrolizy przeponowej wynosi 89 - 91%.

Słowa kluczowe: hydrometalurgia, kobalt ługowanie, elektroliza przeponowa.

WPROWADZENIE

Rudy kobaltu są kopaliną najczęściej towarzyszącą złożom rud niklu i miedzi. Pod względem rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej, kobalt zajmuje wśród pierwiastków 33 miejsce. Najwięcej kobaltu pochodzi ze złóż rud Cu – Co w Zairze i Zambii (Copperbelt), gdzie produkowane są koncentraty miedziowo – kobaltowe. Kobalt stanowi także powszechną domieszkę w koncentratkach rud siarczkowych niklu, a także w złożach laterytowych nikli (Australia, Rosja, Kuba). W Indiach kobalt towarzyszy rudom cynku.

O wyborze metody odzyskiwania niklu i kobaltu, czy miedzi i kobaltu decyduje rodzaj rudy, zawartość odzyskiwanego metalu oraz mineralizacja skały płonnej. Spośród metod przeróbki surowców kobaltonośnych można wyróżnić procesy hydrometalurgiczne oraz mieszane procesy piro-hydrometalurgiczne. Procesy hydrometalurgiczne (obejmujące wyłącznie operacje jednostkowe w roztworach wodnych) stosuje się do surowców tlenkowych lub utlenionych. Procesy mieszane stosowane są do rud laterytowych. Istotą procesów mieszanych jest spiekanie redukcyjne krzemianowych minerałów niklo- i kobaltonośnych w celu ich konwersji do postaci metalicznej. Tak przetworzony surowiec poddaje się następnie ługowaniu kwasem siarkowym (Clarkson 1976) lub ługowaniu ciśnieniowemu amoniakiem (Caron 1955, Vu

¹ Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50 – 370 Wrocław.

1977, 1980). Ługowanie laterytowych surowców niklowo-kobaltowych prowadzi się także w roztworach kwasu siarkowego w warunkach hydrotermalnych (Carlson 1961, Boldt 1967). Do ługowania kobaltu z surowych rud laterytowych stosowano też, z dużym powodzeniem, kwas solny (Rice 1974)

BADANIA WŁASNE

Cel pracy

Celem pracy jest zbadanie podatności na ługowanie kwasem siarkowym i solnym rudy kobaltowej pochodzącej z Afryki ze złoża Copperbelt.

- Określenie możliwości usunięcia żelaza i miedzi z roztworów po ługowaniu poprzez wytrącenie wodorotlenków i dobór czynnika zobojętniającego.
- Przeprowadzenie prób elektrolitycznego wydzielania kobaltu i miedzi z roztworów po ługowaniu.

•

Charakterystyka surowca

Ruda kobaltowa poddawana próbom ługowania pochodziła z Afryki ze złóż Cu-Co obszaru Copperbelt. Głównym minerałem kobaltu w tej rudzie jest heterogenit, który występuje w paragenezie z tlenkami manganu oraz getytem, malachitem i chryzokolą. Występowanie kobaltu i miedzi w formach tlenkowych było podstawą zaproponowania badań nad ługowaniem tej rudy zarówno kwasem siarkowym jak i solnym.

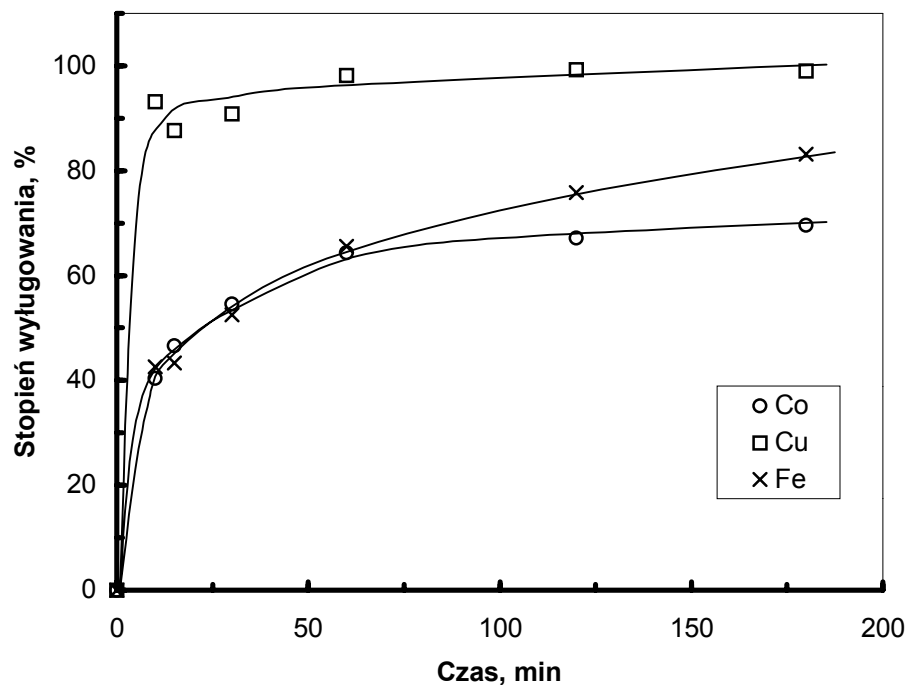
Rudę kobaltową poddano mieleniu i analizie sitowej. Do ługowania używano frakcji o uziarnieniu 200-400 μ m. Zawartość kobaltu, miedzi, żelaza, manganu w badanej frakcji rudy wynosiła: Co – 2.25%, Cu – 2.74%, Fe – 5.3% i Mn – 0.12%

Ługowanie

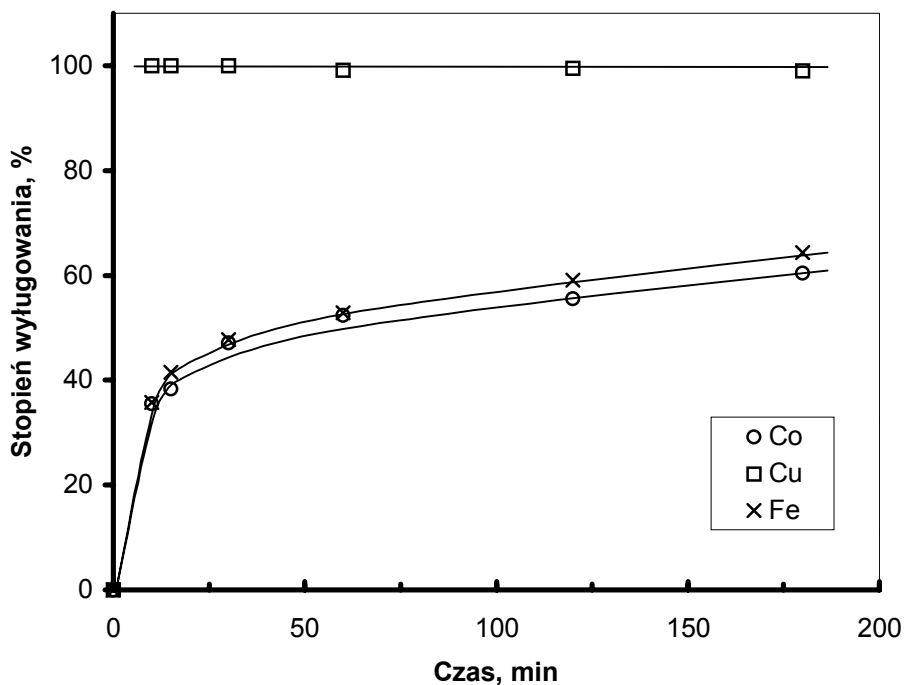
Rudę kobaltową poddawano ługowaniu zarówno roztworami kwasu siarkowego jak i kwasu solnego. Badano wpływ stężenia kwasów na wylugowanie kobaltu, miedzi i żelaza. Stosowano kwasy o stężeniu 1.5M i 3.0M. Stosunek faz (faza stała/faza ciekła) wynosił 1:10. Ługowanie prowadzono w temperaturze 90°C, czas ługowania wynosił od 2 do 3 godzin. W trakcie ługowania pobierano próbki roztworu o objętości nie przekraczającej 2 cm³. W próbkach oznaczano zawartość kobaltu, miedzi i żelaza. Wyniki doświadczeń przedstawiono na rysunkach 1 - 4.

Analiza wyników ługowań w kwasie siarkowym wskazuje, że zasadnicza ilość kobaltu, miedzi i żelaza przechodzi do roztworu w pierwszych 10 - ciu minutach procesu. Po tym czasie miedź ługuje się odpowiednio w 98 - miu procentach w 1.5M H₂SO₄ i 80 - ciu procentach w 3.0M H₂SO₄. Wyługowanie kobaltu i żelaza jest porównywalne i zależy od stężenia kwasu. Wynosi ono odpowiednio 35% w 1.5M roztworze kwasu siarkowego i 40% w 3.0M roztworze tego kwasu. Przedłużenie czasu ługowania powoduje wzrost stopnia wyługowania zarówno kobaltu jak i żelaza. Po trzech godzinach procesu w 1.5M roztworze kwasu siarkowego następuje 60 - cio procentowe wyługowanie zarówno kobaltu jak i żelaza. W 3.0M roztworze kwasu siarkowego przedłużenie czasu ługowania do dwóch godzin pozwala na 70 - cio procentowe wyługowanie kobaltu i nieznacznie wyższe, bo 75 - cio procentowe wyługowanie żelaza. Stopień wyługowania miedzi osiąga po tym czasie wartość 98 %. Inaczej badany surowiec kobaltowy zachowuje się w roztworach kwasu solnego. Tu także zasadnicza ilość kobaltu, miedzi i żelaza ługuje się w pierwszych dziesięciu minutach procesu. Jednakże, co jest bardzo korzystne dla późniejszej przeróbki roztworów, następuje zróżnicowanie stopnia wyługowania kobaltu i żelaza w zależności od stężenia roztworu kwasu solnego. I tak w 3.0M HCl wyługowanie kobaltu wynosi 88 % i nie zmienia się w miarę upływu czasu ługowania. Wyługowanie żelaza po dziesięciu minutach wynosi 55 % i wzrasta do 70 – ciu procent po dwóch godzinach ługowania.

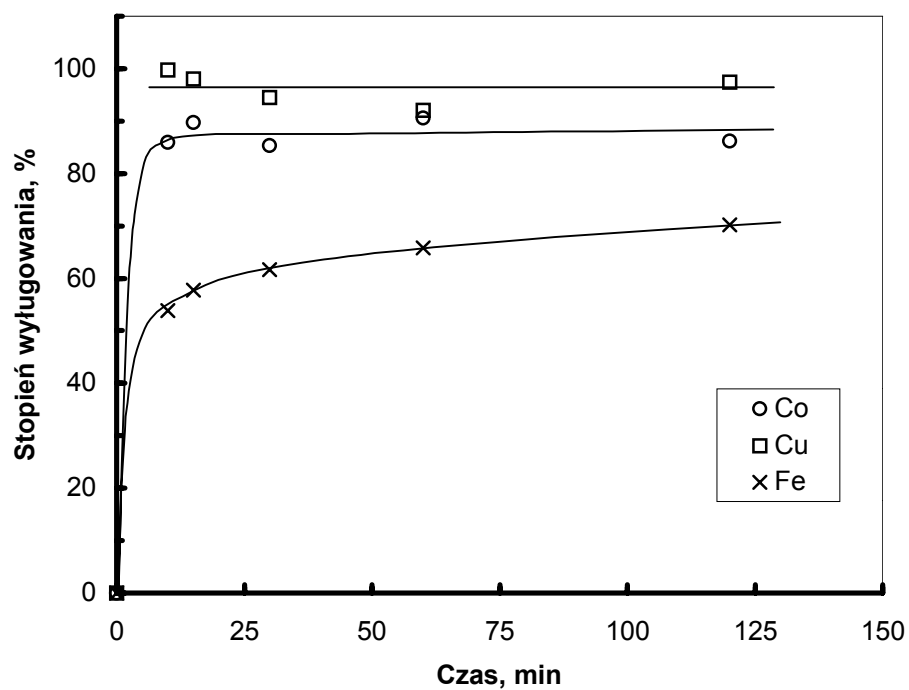
W 1.5M roztworze kwasu solnego obserwuje się jeszcze większe zróżnicowanie w ługowalności kobaltu i żelaza.



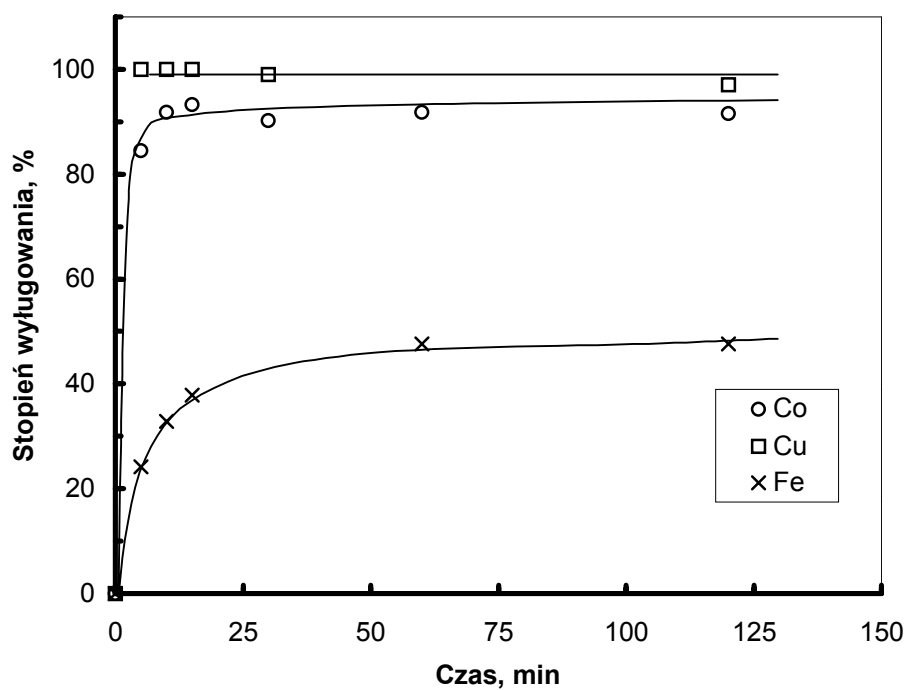
Rys. 1. Zależność stopnia wyługowania Co, Cu i Fe od czasu dla 3 M H₂SO₄.
 T= 90°C,
 Effect of time on Co, Cu, Fe extraction during leaching the cobalt ore in 3M H₂SO₄.



Rys. 2. Zależność stopnia wyługowania Co, Cu i Fe od czasu dla 1.5 M H₂SO₄.
 T= 90°C,
 Effect of time on Co, Cu, Fe extraction during leaching the cobalt ore in 1.5M H₂SO₄.



Rys. 3. Zależność stopnia wyługowania Co, Cu i Fe od czasu dla 3 M HCl.
 T= 90°C,
 Effect of time on Co, Cu, Fe extration during leaching the cobalt ore in 3M HCl.



Rys. 4. Zależność stopnia wyługowania Co, Cu i Fe od czasu dla 1.5 M HCl.
 T= 90°C, stosunek faz (stała/ciecz) = 1:10.
 Effect of time on Co, Cu, Fe extration during leaching the cobalt ore in 1.5 M HCl

Po dziesięciu minutach ługowania do roztworu przechodzi 90 % kobaltu zawartego w rudzie a tylko 32 % żelaza. Bardzo istotne jest to, że przedłużenie czasu ługowania do 2 godzin nie wpływa korzystnie na proces. Stopień wyługowania kobaltu nie zmienia się, natomiast rośnie do 50% procent wyługowania żelaza. Miedź zawarta w badanym surowcu, podczas ługowania kwasem solnym, niezależnie od jego stężenia, praktycznie w całości przechodzi do roztworu.

Na podstawie przeprowadzonych prób ługowania wykazano, że najlepszym czynnikiem ługującym testowany surowiec kobaltonośny jest 1.5M roztwór kwasu solnego. Wyjaśnienia tego zjawiska dokonano w oparciu o fakt występowania w badanym surowcu tlenku manganu MnO_2 (birnessyt). W przypadku stosowania kwasu solnego reakcją towarzyszącą reakcjom roztwarzania związków kobaltu i żelaza jest reakcja tworzenia wolnego chloru.



To wydzielający się wolny chlor jest czynnikiem decydującym o tak korzystnych wynikach ługowania kobaltu w 1.5M roztworze kwasu solnego.

Różnice w ługowalności kobaltu i żelaza w 3M kwasie solnym w porównaniu do 1.5M kwasu solnego spowodowane są prawdopodobnie względami kinetycznymi odpowiednich reakcji: reakcji roztwarzania minerałów kobaltu i żelaza oraz reakcji wydzielania wolnego chloru. Potwierdzenie tego faktu wymaga dalszych badań.

Wydzielanie żelaza i miedzi z roztworów po ługowaniu

Aby roztwory po ługowaniu można było poddać dalszej przeróbce prowadzącej do otrzymania odpowiednio czystego koncentratu kobaltowego, bądź kobaltu elektrolitycznego należy z ługów potrawiennych usunąć żelazo, mangan i miedź. W tym celu roztwory po ługowaniu poddawano procesowi zubożniania. Przebadano dwa czynniki zubożniające: roztwór wodorotlenku sodu oraz zawiesinę tlenku magnezu w wodzie. Stężenie roztworu wodorotlenku sodu wynosiło 2M wówczas gdy ługowanie prowadzono kwasem solnym o stężeniu 1.5M oraz 3M gdy ługowanie prowadzono kwasem siarkowym o stężeniu 1.5M. W przypadku stosowania zawiesiny MgO w wodzie stosunek wagowy MgO do wody wynosił 1:4. Proces zubożniania prowadzono wolno, dodając do określonej objętości zubożnianego roztworu porcjami czynnik zubożniający. Roztwór zubożniany był ciągle intensywnie mieszany. Zubożnianie prowadzono w temperaturze otoczenia. Po dodaniu kolejnej porcji czynnika zubożniającego

kontrolowano pH roztworu zobojętnianego. Po osiągnięciu pH roztworu około 4.7–4.75 zobojętnianie przerywano. Taka wartość pH roztworu zobojętnianego odpowiada ilościowemu wytrąceniu wodorotlenków żelaza dwu i trójwartościowego. (Purbaix 1966) Zobojętniony roztwór, z wytrąconym osadem wodorotlenków poddawano rozdzielaniu faz. Fazę stałą przemywano wodą z dodatkiem NaCl. Roztwór pozbawiony wodorotlenków żelaza, roztwór po przemywaniu osadu jak i wytrącony osad poddawano analizie na zawartość kobaltu, miedzi i żelaza. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń przedstawiono w tabelach 2, 3 i 4.

Tabela 1. Zobojętnianie roztworu po ługowaniu rudy kobaltowej 1.5M H₂SO₄. (pH końcowe 4.7). Czynnikiem zobojętniającym 3M NaOH.
Neutralization of the solution after the leaching of cobalt ore in 1.5 H₂SO₄ (final pH = 4.7) The agent 3 M NaOH.

Pierwiastek	Zawartość Co, Cu, Fe w mg				% w osadzie
	Roztwór po ługowaniu	Roztwór po wytrąceniu wodorotlenków	Roztwór przemywający	Osad wodorotlenków	
Co	68.5	57.0	12.6	-	-
Cu	134.5	49.5	14.4	71.6	53.2
Fe	172.0	0.038	-	173.0	100

Tabela 2. Zobojętnianie roztworu po ługowaniu rudy kobaltowej 1.5M H₂SO₄. (pH końcowe 4.7). Czynnikiem zobojętniającym zawiesina MgO w wodzie.
Neutralization of the solution after the leaching of cobalt ore in 1.5 H₂SO₄ (final pH = 4.7) The agent MgO.

Pierwiastek	Zawartość Co, Cu, Fe w mg				% w osadzie
	Roztwór po ługowaniu	Roztwór po wytrąceniu wodorotlenków	Roztwór przemywający	Osad wodorotlenków	
Co	68.5	22.8	7.6	37.7	55.0
Cu	134.5	7.57	3.4	124.1	92.2
Fe	172	-	-	171.2	100

Tabela 3. Zbojętnianie roztworu po ługowaniu rudy kobaltowej 1.5M HCl. (pH końcowe 4.7). Czynnikiem zbojętniającym 2M NaOH.

Neutralization of the solution after the leaching of cobalt ore in 1.5 HCl (final pH = 4.7) The agent 2 M NaOH.

Pierwiastek	Zawartość Co, Cu, Fe w mg				% w osadzie
	Roztwór po ługowaniu	Roztwór po wytrąceniu wodorotlenków	Roztwór przemywający	Osad wodorotlenków	
Co	103.5	87.8	15.0	1.05	1.0
Cu	133.0	75.0	13.2	45.2	34.0
Fe	128.0	1.3	0.4	125.0	97.6

Przedstawione w tabelach 2, 3 i 4 bilanse masowe kobaltu, miedzi i żelaza przed i po zbojętnianiu wykazują, że:

- Tlenek magnezu jest nieporównywalnie gorszym czynnikiem zbojętniającym niż roztwory NaOH. Stosowanie tlenku magnezu prowadzi do znacznych strat kobaltu, który współwytrąca się z wodorotlenkami żelaza i miedzi. Straty kobaltu mogą osiągnąć aż 55 %.
- Wytrącanie wodorotlenków przy użyciu NaOH zarówno z roztworów chlorkowych jak i siarczanowych pozwala całkowicie usunąć żelazo z roztworu po ługowaniu. Kobalt nie współwytrąca się z osadem wodorotlenków żelaza i pozostaje w roztworze.
- Istotne różnice jakie obserwuje się podczas zbojętniania wodorotlenkiem sodu roztworów chlorkowych i siarczanowych dotyczą zachowania się miedzi. Miedź współwytrąca się z wodorotlenkiem żelaza, przy czym z roztworów chlorkowych współwytrąca się 34 % miedzi zawartej w roztworze zaś z roztworów siarczanowych aż 53 %.
- Wykazano też, że wytrącony osad wodorotlenków, zarówno z roztworów siarczanowych jak i chlorkowych, po krótkim okresie starzenia (koagulacja) jest osadem bardzo łatwo sączalnym.

Elektrolityczne wydzielanie kobaltu z roztworów po ługowaniu

Dokonano dwóch prób elektrolizy kobaltu z roztworów chlorkowych uzyskanych po ługowaniu. Celem prób było zbadanie możliwości wydzielenia kobaltu z roztworów chlorkowych w elektrolizerze przeponowym. Zastosowanie elektrolizera przeponowego zapobiega wydzielaniu się chloru w procesie anodowym.

Próba I. Elektrolizie poddano roztwór po ługowaniu chlorkowym. Z roztworu całkowicie usunięto żelazo i częściowo miedź. Roztwór zawierał 5 g/dm^3 kobaltu i 3.5 g/dm^3 miedzi, a jego pH wynosiło 4.7.

Próba II. Elektrolizie poddano roztwór po ługowaniu chlorkowym, całkowicie pozbawionym żelaza i miedzi. Miedź pozostającą w roztworze po jego zobojętnieniu wytrącono proszkiem kobaltowym. Roztwór zawierał około 9 g/dm^3 kobaltu, a jego pH wynosiło 5.0.

W przestrzeni anodowej elektrolizera znajdował się 1M roztwór kwasu siarkowego. Katodę stanowiła blaszka platynowa o powierzchni roboczej 6 cm^2 .

W obu przypadkach elektrolizę prowadzono przy gęstości prądowej 250 A/m^2 i spadku napięcia na elektrolizerze 5 V. Elektroliza, zarówno w próbie I jak i II trwała godzinę.

W próbie I na katodzie wydzielił się kobalt wraz z miedzią w postaci słabo przylegającego osadu. W próbie II platyna pokryła się zwartym, czarnym osadem kobaltu. Wydajność prądowa elektrolizy w próbie II wynosiła 90%.

POSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań nad możliwością hydrometalurgicznej przeróbki rudy kobaltowej z afrykańskiego obszaru Copperbelt wykazano, że:

- Najlepszym czynnikiem ługującym surowiec kobaltonosny jest 1.5M kwas solny. Po 10 minutach ługowania prowadzonego w 90°C uzyskuje się 90–cio procentowe wyługowanie kobaltu, całkowite wyługowanie miedzi i około 35 –cio procentowe wyługowanie żelaza. Przedłużenie czasu ługowania do 2 godzin nie zmienia stopnia wyługowania kobaltu i niekorzystnie zwiększa (do 50 %) wyługowanie żelaza.
- W celu usunięcia żelaza z roztworów po ługowaniu należy je zobojętnić do pH około 4.7 stosując roztwór wodorotlenku sodu. Wodorotlenek sodu jest znacznie lepszym czynnikiem zobojętniającym niż wodna zawiesina tlenku magnezu. Stosowanie tlenku magnezu powoduje bardzo znaczne straty kobaltu, który współstrąca się z wodorotlenkiem żelaza.
- Zobojętnienie roztworów po ługowaniu przy użyciu wodorotlenku sodu pozwala na całkowite usunięcie z nich żelaza i częściowe współwytrącenie miedzi. Kobalt nie ulega współstrąceniu i pozostaje w roztworze.
- Z roztworów chlorkowych można odzyskać kobalt na drodze elektrolizy z zastosowaniem elektrolizerów przeponowych. Zastosowanie elektrolizerów

przeponowych zapobiega wydzielaniu gazowego chloru w procesie anodowym elektrolizy. Dokładne określenie parametrów elektrolizy i wydajności prądowej wymaga osobnych badań.

LITERATURA

- Boldt J.R., Queneau P.E., *The Winning of Nickel*, Langmans, Toronto, 1967, p. 425
- Carlson E.T., Simons C.S., *Pressure leaching of nickeliferous laterites with sulfuric acid*, in: *Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt*, Ed. P. Queneau, (Interscience Publ., New York 1961, 363 – 400.
- Caron M.H., *Ammonia leaching of nickel sulfide ores: Half century review*, *Trans. Inst. Min. Metall*, 64 (1955), 11 – 15.
- Clarkson C.J., Distin P.A., *Leaching of reduction-roasted garnierite in aerated sulphuric acid solutions*, *Canadian Met. Q.*, 15 (1975), 91.
- Purbaix M., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Pergamon Press, 1966.
- Rice N.M., Strong L.W., *Leaching of laterite nickel ores in hydrochloric acid*, *Canadian Met. Q.*, 15(1976), 91
- Vu C., Han K.N., *Leaching behavior of cobalt in ammonia solutions*, *Trans. Inst. Min. Metall.*, (Sec.C) 86 (1977) C, 119 – 125.
- Vu C., Han K.N., Lawson F., *Leaching behavior of cobaltous and cobalto – cobaltic oxides in ammonia and acidic solutions*, *Hudrometallurgy*, 6 (1980), 75 – 87.

Leaching of a polymetallic cobalt ore with the acidic media

The aim of the presents work was to examine leaching of the ore cobalt from Copperbelt deposit in Africa. The investigations proof that the best leaching agent of cobalt was 1.5M hydrochloric acid. The leaching performed during 10 minutes at 90°C allows leaching of about 90% of cobalt and 100% of copper. After the ore leaching the solution was neutralized to pH = 4.7 by means adding of NaOH solution. Under such conditions iron and copper precipitated in a hydroxide form. From the chloride solution one can get pure cobalt or cobalt – copper mixture using diaphragm electrolysis, the current efficiency is about 89 – 91%.