

Witold CHAREWICZ
Władysław WALKOWIAK
Zbigniew ZIĘBA

Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej

OTRZYMYWANIE NIKLU I SIARCZANU MAGNEZU Z KRAJOWYCH SERPENTYNITÓW METODĄ HYDROMETALURGICZNĄ

1. Wprowadzenie

Serpentynity i produkty ich wietrzenia wydają się być perspektywiczną krajową bazą surowcową dla produkcji związków magnezu, a także ważącym źródłem pozyskiwania niklu. Zasoby serpentynitów w Polsce są znaczne, wystarczy podać, że na terenie objętym eksploatacją kopalni Szklary k/Ząbkowic Śląskich znajduje się około 20 mln. ton serpentynitów, zaś w rejonie Braszowic i Sobótki ich zasoby szacuje się na około 500 mln. ton. Serpentynity te, zawierają 10-25 % Mg, 3,0-8,0 % Fe, 0,5-1,5 % Ca, 0,3-1,0 % Al, 0,1-1,0 % Ni oraz pewne ilości chromu i kobaltu na osnowie krzemianowej.

Zapotrzebowanie na siarczan magnezu dla celów rolniczych w Polsce szacuje się na około 40 000 ton w przeliczeniu na MgO. Jest one pokrywane tylko częściowo i to na drodze importu. Również krajowe zapotrzebowanie na nikiel jest pokrywane w niewielkim stopniu; ponad 90 % tego zapotrzebowania pokrywane jest importem. Próby opracowania efektywnej technologii przerob krajowych serpentynitów nie zostały jednak wdrożone na skutek tego, że zagadnienie rozpatrywane było w aspekcie bądź wyłącznie otrzymywania niklu bądź też wyłącznie wydzielania związków magnezu w zależności od branżowej specjalności placówek podejmujących te prace. Warunki nowoczesności i ekonomicznej opłacalności spełniać może jedynie technologia przerobu serpentynitów o charakterze kompleksowym tj. nastawiona na produkcję związków magnezu oraz równoczesne odzyskiwanie niklu i kobaltu.

W niniejszej pracy przedstawiono zarys kompleksowej, hydrometalurgicznej metody otrzymywania cennych składników z krajowych serpentynitów, której założenia opracowano w wyniku kilkuletnich badań podstawowych prowadzonych w Instytucie Chemii Nieorg. i Met. Pierw. Rzadkich Politechniki Wrocławskiej [1-7].

2. Przegląd dotychczasowych metod hydrometalurgicznej przeróbki tlenkowych rud niklowych

Najstarszą znaną metodą jest metoda japońska polegająca na ługowaniu rudy 20 %-wym roztworem kwasu solnego z dodatkiem chloru jako utleniacza [8]. Z roztworu po ługowaniu wytrąca się żelazo (III) w postaci wodorotlenku za pomocą tlenku magnezu a po oddzieleniu osadu i dalszym zobojętnieniu przesącza otrzymuje się wodorotlenek niklu, który poddawany jest prażeniu do tlenku. Metodą tą przerabiano w Japonii 500 ton serpentynitów dziennie z uzyskiem niklu wynoszącym ok. 90 %. Proces ten przebadano w Polsce na skalę ćwierćtechniczną dla rud niklu z kopalni "Szklary" uzyskując wydajność ok. 85 %. Badania laboratoryjne nad ługowaniem krzemianowych rud niklowych za pomocą roztworów kwasu solnego przeprowadził również Ostrowicki i wsp. [9].

Następną metodą hydrometalurgicznej przeróbki rud tlenkowych jest ługowanie ciśnieniowe rozcieńczonym roztworem kwasu siarkowego zastosowane w Zakładach Moa-Bay na Kubie [8, 10]. Wysoka temperatura ługowania (503 K) powoduje tak znaczną hydrolizę Fe (III), że prawie cała ilość żelaza pozostaje w fazie stałej. Do roztworu przechodzi nikiel, kobalt i tylko ok. 0,3 % żelaza. Roztwór po odfiltrowaniu zobojętnia się częściowo węglanem wapnia, a następnie wytrąca się z niego gazowym siarkowodorem siarczki niklu i kobaltu. Koncentrat siarczkowy jest następnie rozpuszczany w kwasie siarkowym i poddawany redukcji wodorem przy odpowiednim pH w celu wydzielenia metalicznego niklu i kobaltu.

Możliwe jest również ługowanie tlenkowych rud niklu mieszaniną kwasu solnego i siarkowego [11]. Proces polega na prażeniu rudy z dodatkiem pirytu i chlorku sodu w temp. ok. 700 K. Prażonkę ługuje się mieszaniną kwasu solnego i siarkowego otrzymywaną przez absorpcję gazów wchodzących z pieca w czasie prażenia. Z roztworu po ługowaniu wytrąca się za pomocą odczynników alkalicznych koncentrat niklowo-kobaltowy, będący końcowym produktem. Proces ten wypróbowano w skali półtechnicznej dla rud z okolic Szklar. Uzysk niklu i kobaltu wynosił 80-90 %.

W czasie II Wojny Światowej wybudowano na Kubie hutę przerabiającą rudy niklu metodą Nicaro [8]. Metoda ta polega na ługowaniu selektywnie zredukowanej rudy wodnym roztworem amoniaku z dodatkiem węglanu amonu. W wyniku ługowania otrzymuje się amoniakaty z których wytrąca się obojętny lub zasadowy węglan niklowy a amoniak zawraca się do obiegu. Produktem końcowym jest otrzymany po rozkładzie termicznym tlenek niklu.

Modyfikacja procesu Nicaro została opracowana przez Siemens a i współ. w r. 1975 dla amerykańskich laterytów [8]. Proces polega na ługowaniu selektywnie zredukowanej rudy mieszaniną NH_4OH i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

w obecności tlenu. Nikiel, miedź i kobalt przechodzą do roztworu jako amoniakaty, natomiast żelazo utlenia się do Fe(III) i wytrąca w postaci $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Nikiel i miedź są ekstrahowane z roztworu po ługowaniu za pomocą LIX 64 N. Kobalt znajdujący się na trzecim stopniu utlenienia nie ulega ekstrakcji tym ekstrahentem. Po reekstrakcji fazę wodną poddaje się elektrolizie w celu otrzymania elektrolicznego niklu i miedzi.

W Politechnice Śląskiej opracowano metodę polegającą na ługowaniu serpentynitów kwasem azotowym [12]. Roztwór HNO_3 o stężeniu 50 % w temperaturze 343 K rozpuszcza wszystkie składniki z wyjątkiem bramiński i magnezytu. Z roztworu azotanów po ochłodzeniu wykrystalizuje azotan magnezu. Po jego oddzieleniu roztwór pofiltracyjny odparowuje się częściowo, ogrzewa do 453 K i uzupełnia wodą do objętości początkowej. Wytrącony tlenek żelazowy oddziela się a pozostały roztwór odparowuje się ponownie, ogrzewa do 553 K i uzupełnia do objętości początkowej. Wydzielone tlenki niklu i kobaltu odfiltrowuje się, a ciekłą pozostałość odparowuje się i ogrzewa do 748 K dla otrzymania tlenku magnezu. W wyniku termicznego rozkładu azotanów wydzielają się tlenki azotu, które regeneruje się do HNO_3 .

W Instytucie Chemii Nieorg. i Met. Pierw. Rzadkich Pol. Wn. prowadzono badania laboratoryjne nad hydrometalurgiczną metodą otrzymywania niklu zarówno z rudy bilansowej o składzie: 0,80 % Ni; 9,1 % Fe; 0,0158 Co i 2,4 % Mg, jak i z rudy pozabilansowej zawierającej 0,47 % Ni; 11,9 % Fe; 0,025 % Co i 2,1 % Mg [2]. Ługowanie prowadzono roztworami kwasu siarkowego w temperaturze 363 K. Przy stosunku faz 1:1 i czasie ługowania 2 godz. uzyskano dla rudy bilansowej najwyższy stopień wyługowania tj. 86,5 % przy stężeniu kwasu równym 20 %. Dla rudy pozabilansowej zaobserwowano słabszą zależność wyługowania niklu od stężenia kwasu. I tak przy stężeniu H_2SO_4 równym 25 % wyługowano ok. 80 % niklu. Wyniki ługowania poprawiają się znacznie przy zastosowaniu dwóch stopni ługowania w przeciwną stronę. Dla rudy bilansowej stopień wyługowania niklu wzrasta do ok. 90 %, a dla pozabilansowej do 85 %. Po ługowaniu rudy bilansowej otrzymano surówkę zawierającą w 1 m³: 3,3 kg Ni(II), 24 kg Fe (II + III), 0,073 kg Co(II), 34 kg Mg(II) i 25 kg H_2SO_4 . natomiast surówka z rudy pozabilansowej zawierała w 1 m³: 1,9 kg Ni(II), 43 kg Fe(II + III), 0,10 kg Co(II), 6,3 kg Mg(II) i 32 kg H_2SO_4 .

Z otrzymanych surówek wytrącano koncentraty metali za pomocą odczynników alkalicznych. Jako odczynników wytrącających używano wodorotlenku i węgla sodu, tlenku wapnia i magnezu. Najlepszymi odczynnikami zobojętniającymi okazały się CaO i MgO. Tlenek wapnia umożliwia bowiem selektywne wydzielanie żelaza już przy pH równym 2,4. Dobrym odczynnikiem okazał się również wodorotlenek sodu, jednak przy jego użyciu nikiel, magnez i kobalt wytrącają się kolektywnie. Zastosowanie

tlenku wapnia, pomimo wysokiej selektywności wydzielenia żelaza oraz niklu, jest w znacznym stopniu ograniczone ze względu na zanieczyszczanie wytrąconych osadów siarczanem wapnia. Użycie do zobojętnienia tlenku magnezu jest najbardziej korzystne, gdyż metal ten występuje w znacznych ilościach w rudach tlenkowych.

Innym potencjalnym surowcem nikielonośnym w Polsce jest żużel stanowiący odpad przy produkcji żelazo-niklu metodą żelgrudy [2]. W Inst. Chemii Nieorg. i Met. Pierw. Rzadkich Pol. Wr. opracowano technologię odzysku niklu z żużli, a w Zakładach Hydro-Mech w Kowarach wykonano próbę pilotową tej technologii. Żużel o składzie: 0,29 % Ni; 0,008 % Co; 5,6 % Fe; i 7,1 % Mg poddawano dwustopniowemu ługowaniu 5 %-wym roztworem kwasu siarkowego przy stosunku faz 1:3. Roztwór potrawienny zawierał w 1 m³ 25 kg Fe(II), 0,8 kg Fe(III) 1,6 kg Ni(II), 0,04 kg Co(II) i 1,01 kg Mg(II) przy pH wynoszącym 1,45. Wytrącenie metali z tego roztworu wymaga utleniania żelaza do Fe(III), przy czym najsluteczniejszymi utleniaczami okazały się chlor lub woda utleniona.

3. Wyniki badań i ich dyskusja

3.1. Charakterystyka surowca

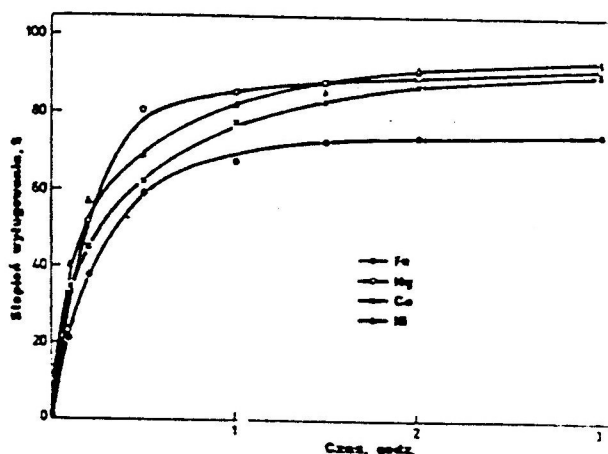
Do badań używano rudy serpentynitowej pobranej z kopalni Szklary k/Ząbkowic Śl. Ze zielonego serpentynitu wydzielono frakcję o ziarnistości poniżej 1,02 mm; frakcja ta stanowiła 63 % masy rudy. Gęstość tak otrzymanego surowca wynosiła 2,31 kg/dm³, natomiast jego ciężar usypowy był równy 1,38 kg/dm³. Analiza ilościowa wykazała zawartość 0,428 % niklu; 0,0147 % kobaltu; 5,16 % żelaza i 17,9 % magnezu. Ponadto ze spektralnej analizy ilościowej wynika, że w rudzie tej zawarte jest ok. 0,1 % chromu, ok. 0,01 % manganu i ok. 0,001 % glinu.

3.2. Ługowanie serpentynitu roztworami kwasu siarkowego

Wyniki wcześniejszych badań nad hydrometalurgiczną przeróbką rud nikielowych z rejonu Szklar wykonane w Pol. Wrocł. skłoniły do zaproponowania kwasu siarkowego jako odczynnika ługującego serpentynit [1, 2]. Wykonano serię ługowań zmieniając stężenie H₂SO₄, stosunek faz, czas ługowania i ilość stopni ługujących przy stałej temperaturze 363 K. Wysoka temperatura ługowania (363 K) i dość wysokie stężenie kwasu siarkowego używanego do ługowania (20-30 %) powodowały, że żelazo przechodzące do roztworu występowało na +3 stopniu utlenienia.

Na rys. 1 przedstawiono zależność stopnia wyługowania niklu, kobaltu, żelaza i magnezu od czasu ługowania serpentynitu 30 %-wym roztworem

H_2SO_4 . Po upływie 2 godzin wyługowanie niklu, kobaltu i magnezu dochodzi do 90 %, a wyługowanie żelaza nie przekracza 75 %.



Rys. 1. Kinetyka ługowania serpentynitu 30 %-wym roztworem H_2SO_4

W dalszych próbach określono wpływ stężenia kwasu i stosunku faz przy stałym czasie ługowania wynoszącym 2 godziny. Okazało się, że przy stosunku faz 1;3 ze wzrostem stężenia H_2SO_4 zwiększa się wyraźnie stopień wyługowania metali. Wyługowanie niklu i magnezu 20 %-wym kwasem wynosi odpowiednio 71 i 73 %, a za pomocą 30 %-wego kwasu zwiększa się odpowiednio do 91 i 92 %. Przy stosunku faz 1,0;2,7 uzyskiwano surówkę zawierającą w $1 m^3$ 1,7 kg Ni(II), 15 kg Fe(III), 71 kg Mg(II) i 34 kg H_2SO_4 .

Przeprowadzono także próby dwustopniowego przeciwpłukowego ługowania, jednak ze względu na niską kwasowość roztworów potrawiennych po pierwszym stopniu ługowania, żelazo wyługowywane w drugim stopniu ulegało hydrolizie a otrzymane osady były trudno filtrowalne. Roztwory po ługowaniu zawierały magnez o tak znacznej koncentracji ($71 kg/m^3$), że przy nieznacznym ich ochłodzeniu wykryształizowywał siarczan magnezu. Z tego powodu surówkę rozcieńczano dwukrotnie popłuczynami po przeływaniu stałej pozostałości po ługowaniu. Średni skład tak przygotowanych roztworów przedstawiał się następująco w $1 m^3$; 0,81 kg Ni(II); 7,3 kg Fe(III); 37 kg Mg(II) i 11 kg H_2SO_4 . Pozostałość po ługowaniu zawierała średnio 0,067 % Ni; 3,1 % Fe i 3,2 % Mg.

3.3. Oczyszczanie roztworów po ługowaniu przez oddzielenie żelaza

Pierwszym etapem przeróbki kwaśnych roztworów potrawiennych jest usunięcie żelaza. Żelazo (III) wydzielić można w postaci uwodnionego tlenku żelaza już przy pH 2-3; wytrącający się w tych warunkach osad

jest bezpostaciowy i posiada silnie rozwiniętą powierzchnię co stwarza duże trudności przy rozdziale faz a także jest powodem strat znacznych ilości metali użytecznych na skutek współstrącania. Warunkiem selektywnego wytrącenia Fe(III) w postaci dobrze sączalnej jest takie prowadzenie procesu aby żelazo wydzielić w postaci krystalicznej. W tabeli 1 pokazano formy krystaliczne Fe(III) tj. getytu, jarosytu i hematytu a także warunki ich wytrącenia [13].

Tabela 1

Wytrącanie żelaza (III) w procesach otrzymywania getytu, jarosytu i hematytu

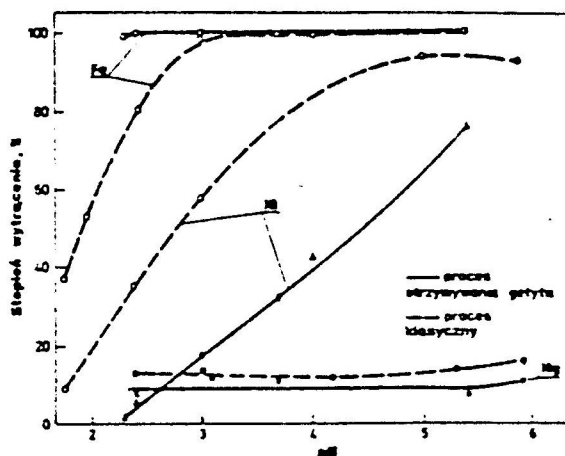
	Rodzaj procesu		
	Getyt	Jarosyt	Hematyt
<u>Warunki procesu</u>			
pH	2,0-3,5	1,5	2 % H_2SO_4
Temperatura (K)	343-363	363-373	473
Rodzaj anionów	dowolne	tylko SO_4^{2-}	tylko SO_4^{2-}
Dodawane kationy	żaden	Na^+ , K^+ lub NH_4^+ (-M)	żaden
<u>Produkt</u>			
Wzór powstającego związku	α - i β -FeOOH	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	$-Fe_2O_3$
Zanieczyszczenia kationami	małe	b. małe	b. małe
Zanieczyszczenia anionami	małe	duże	małe
Filtrowalność	b. dobra	b. dobra	b. dobra
Zawartość żelaza w filtracie	$< 1 \text{ kg/m}^3$ często $< 0,05 \text{ kg/m}^3$	1-5 kg/m^3	$\approx 3 \text{ kg/m}^3$

Szczególne znaczenie procesu wytrącania getytu polega na tym, że temperatura tego procesu jest niższa niż w procesie otrzymywania jarosytu i hematytu a ponadto w procesie getytowym otrzymuje się filtrat o niskiej zawartości żelaza (poniżej 1 kg/m^3). Podstawowym wymogiem wydzielenia getytu z kwaśnych roztworów wodnych zawierających m.in. żelazo jest utrzymanie stężenia Fe(III) w roztworze poniżej 1 kg/m^3 [12,13]. Można to osiągnąć poprzez jednoczesne dozowanie roztworu wyjściowego i odczynnika zobojętniającego z takim natężeniem przepływu aby stężenie Fe(III) nie przekraczało wartości granicznej (tzw. technika Electrolytic Zinc) [13]. Najlepsze warunki wytrącania osiąga się stosując w charakterze odczynnika zobojętniającego tlenek magnezu dozowany w takiej ilości aby pH pulpy wynosiło 2,0-3,5.

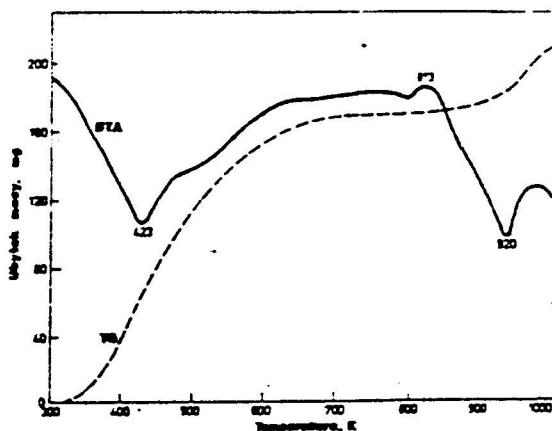
Dla porównania, na rys. 2 podano wyniki wytrącania Fe(III) oraz

współstrącenia Ni(II) i Mg(II) uzyskane w warunkach konwencjonalnych oraz w procesie getytowym [4]. Wytrącanie prowadzono z roztworów modelowych zawierających w 1 m³ 1,1 kg Ni(II) , 8,3 kg Fe(III) , 47 kg Mg(II) i przy pH wynoszącym 1,5. Okazało się, że podczas wydzielania żelaza w postaci getytu współstrącenie niklu i magnezu jest znacznie mniejsze niż w procesie klasycznym.

Rys. 2. Porównanie stopnia wytrącenia Fe(III) oraz współstrącenia Ni(II) i Mg(II) z roztworów modelowych w procesie klasycznym i w procesie getytowym [4]



Przeprowadzono próby wydzielania żelaza Fe(III) w postaci getytu z roztworów po ługowaniu serpentynitów zmniejszając pH wytrącania w granicach 1,5–3,0. Jako odczynnik zobojętniający zastosowano 6 %-wą zawiesinę wodną tlenku magnezu. Temperatura wytrącania wynosiła 353 K. Stwierdzono, że przy pH końcowym neutralizacji wynoszącym 2,2 stopień wytrącenia żelaza dochodzi do 100 % ale otrzymywane w tych warunkach osady były trudnosączałne a współadsorpcja niklu wynosiła 20 %. W związku z powyższym następane doświadczenia prowadzono w ten sposób, że z roz-



Rys. 3. Krzywe DTA-TG osadu otrzymanego przy częściowym wytrącaniu Fe(III)

tworu wyjściowego usuwano Fe(III) jedynie częściowo tj. ok. 30 %. Otrzymywano wówczas dobrze sączalne osady, które jak wykazała analiza termograficzna, zawierały Fe(III) w postaci β -FeOOH (Rys. 3). Współstrącenie niklu i magnezu w tym procesie wynosiło odpowiednio 2,5 i 4,6 %. Na krzywej DTA, przy temperaturze 423 K. występuje typowy dla β -FeOOH pik endotermny dehydratacji [14]. Z kolei pik przy 934 K może odpowiadać rozkładowi siarczanów zaadsorbowanych na osadzie [14]. Roztwór po częściowym wydzieleniu żelaza zawierał w 1 m³ 4,4 kg Fe(III); 0,61 kg Ni(II); 0,023 kg Co(II) i 29 kg Mg(II) i 5,0 kg H₂SO₄.

3.4. Wydzielanie niklu i magnezu z roztworów potrawiennych

Z roztworu po ługowaniu serpentynitów, po wytrąceniu części Fe(III), wydzielano następnie koncentrat żelazowo-nikłowy. Wytrącanie koncentratu Fe-Ni prowadzono w temperaturze 353 K ustalając pH końcowe w granicach 6,0-7,0. Stwierdzono, że przy pH 6,0 wytrąca się 98 % niklu, 99,7% żelaza i 4,1 % magnezu natomiast przy końcowym pH 7,0 wytrącenie niklu i żelaza było całkowite a magnez przechodził do osadu w 20 %. Średni skład koncentratu żelazowo-nikłowego wytrącanego w zakresie pH 6,6-7,0 przedstawiał się następująco; 4,2 % niklu; 2,6 % żelaza i 0,12 % kobaltu.

Kolejnym etapem przeróbki roztworu po ługowaniu serpentynitów było wydzielanie magnezu z roztworu po oddzieleniu żelaza i niklu. Roztwór ten zawierał w 1 m³ 3,0 g Ni(II); 5,9 g Co(II); 2,9 g Fe(III) i 15 kg Mg(II) przy pH równym 6,9. Pierwsza próba przeróbki takiego roztworu polegała na krystalizacji MgSO₄·7H₂O drogą odparowania wody. Wiązało to się jednak z bardzo dużym nakładem energii związanej z koniecznością odparowania blisko 90 % wody a ponadto istniała konieczność dalszej przeróbki siedmiowodnego siarczanu magnezu polegająca na ogrzewaniu go do temperatury 430 K, w której przechodzi on w siarczan jednowodny, stosowany w rolnictwie. Podjęto zatem próbę wysokotemperaturowej krystalizacji MgSO₄·H₂O. Zaletą procesu jest możliwość wydzielenia magnezu z roztworów rozcieńczonych bez konieczności zateżnienia tych roztworów, a także możliwość otrzymania dobrze sączalnych osadów.

Wykonano dwie próby krystalizacji wysokotemperaturowej prowadząc doświadczenia w autoklawie ciśnieniowym w temperaturze 473 K i przy szybkości mieszania wynoszącej 500 obr/min. Po krystalizacji trwającej 30 minut wytrącono 77 % magnezu, a po 60 minutach wydzielono 79 % tego metalu. Wydzielenie całkowitej ilości magnezu z roztworu pierwotnego jest niemożliwe ze względu na pewną rozpuszczalność MgSO₄·H₂O w wodzie [15]. Roztwór po krystalizacji zawierał do 3 kg Mg(II)/m³ przy pH = 7,1.

Może być użyty do przygotowania zawiesiny MgO , stosowanej jako odczynnik zobojętniający lub do rozcieńczania stężonego kwasu siarkowego używanego w procesie ługowania serpentynitów.

3.5. Zastosowanie ekstrakcji jonowymiennej do selektywnego wydzielania $Fe(III)$ i $Ni(II)$ z surowców pokarmowych

Inną możliwością selektywnego wydzielania metali z kwaśnych roztworów po ługowaniu surowców nikłonośnych jest zastosowanie ekstrakcji jonowymiennej. Do tego typu ekstrahentów należą m.in. kwasy karboksylowe, kwasy naftenowe oraz kwasy dwualkilo fosforowe. Szczególnie duże zastosowanie w hydrometalurgii znalazł kwas dwu(2-etyloheksylo)fosforowy ($D2EHPA$) [16]. Szereg ekstrakcyjny metali dla tego ekstrahenta z roztworów siarczanych przedstawia się następująco;



$D2EHPA$ dobrze rozpuszcza się w łatwo dostępnych i tanich rozpuszczalnikach jak np. nafta. Reekstrakcję metali z fazy organicznej przeprowadza się za pomocą kwasów.

Wykonano serię prób jednostopniowej ekstrakcji za pomocą $D2EHPA$ z roztworów o składzie zbliżonym do składu roztworów po ługowaniu serpentynitów lecz przy wyższej koncentracji niklu (II) i niższym stężeniu magnezu (II) oraz żelaza (III) [16]. Z roztworu zawierającego w 1 m³: 3,37 kg Ni^{2+} ; 24,6 kg Fe^{3+} ; 93 g Co^{2+} ; 28,7 kg Mg^{2+} i 23,5 kg H_2SO_4 po 10 min. ekstrakcji 20 %-wym $D2EHPA$ w nalcie i przy stosunku fazy $H_2O:O_2$ 1,2 wydzielono 96,8 % żelaza oraz tylko 2,2 % niklu i 10 % magnezu. Wyniki tych doświadczeń wskazują na możliwość praktycznie całkowitego wydzielania żelaza podczas gdy zasadnicze ilości niklu, kobaltu i magnezu pozostają w roztworze. Dalsza przeróbka roztworu o zmniejszonej kwasowości po wydzieleniu żelaza może polegać na selektywnej ekstrakcji niklu i kobaltu z $D2EHPA$ przy pozostawieniu magnezu w fazie wodnej.

4. Podsumowanie

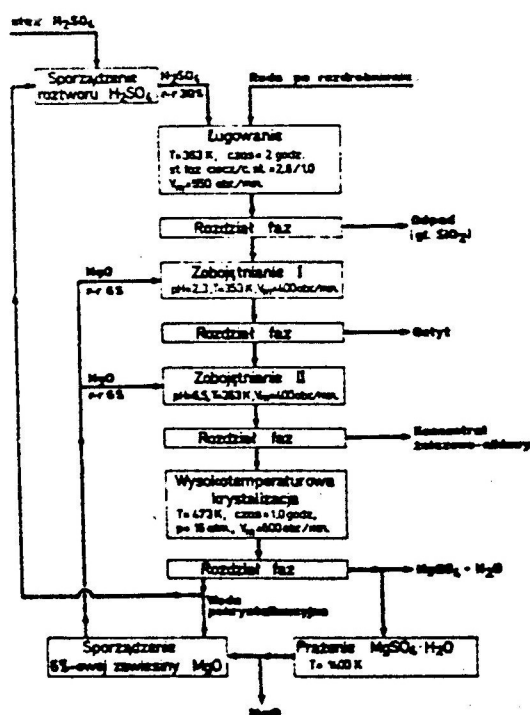
Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na możliwość odzysku niklu i magnezu z serpentynitów metodą hydrometalurgiczną. Warys zaproponowanej technologii wygląda następująco;

- Naturalny serpentynit, rozdrobniony do uziarnienia poniżej 1 mm, poddaje się ługowaniu jednostopniowemu w temperaturze 363 K za pomocą 30 %-go roztworu H_2SO_4 przy stosunku fazy ciekłej do stałej wynoszącym

2,8;1,0 w czasie 2 godzin. W tych warunkach osiąga się stopień wykurowania niklu i magnezu od 89 do 92 % uzyskując kwaśny wodny roztwór siarczanów Mg (II), Ni (II), Co (II) i Fe (III) oraz stały odpad zawierający głównie krzeminkę. Odpad ten może być zużytkowany np. w przemyśle materiałów budowlanych.

- Roztwór potrawienny poddaje się trzystopniowej neutralizacji za pomocą zawiesiny tlenku magnezu; dozując ten odczynnik stopniowo do roztworu pierwotnego. W pierwszym etapie zobojętniania przy pH ok. 2,3 wydziela się część Fe(III) w postaci dobrze sączalnego getytu. W kolejnym etapie przy pH 6,2-6,8 wydziela się koncentrat żelazowo-niklowy. Trzeci etap przeróbki roztworu prowadzi się przy pH 7,1 a polega on na wysokotemperaturowej krystalizacji $MgSO_4 \cdot H_2O$ w autoklawie.
- Część wydzielonego $MgSO_4 \cdot H_2O$ (lub $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) jest prażona do temperatury 1400 K w celu otrzymania MgO, który jest zwracany do procesu jako odczynnik zobojętniający.
- Wydzielony getyt może być wykorzystany w hutnictwie lub może służyć do produkcji pigmentu żelazowego. Koncentrat żelazowo-niklowy może być przetwarzany na żelazo-nikiel lub dodatkowo przerabiany w celu otrzymania czystego niklu.

Na rys. pokazano schemat procesu hydrometalurgicznej przeróbki serpentynitów wraz z podstawowymi parametrami tego procesu.



Rys. 4. Schemat kompleksowej, hydrometalurgicznej przeróbki serpentynitów

Alternatywny proces przeróbki roztworów po ługowaniu serpentynitów polega na zastosowaniu ekstrakcji jonowymiennej, np. ekstrahentami typu D2EHPA, do selektywnego wydzielenia Fe (III) i Ni (II). Zaproponowana technologia umożliwia praktyczne wykorzystanie wszystkich użytecznych składników serpentynitów i zakłada stosowanie niskogatunkowego, odpadowego kwasu siarkowego.

LITERATURA

- [1] Charewicz W., Mulał W., Chmarzyńska R., Malichowski J., Badania laboratoryjne, wielkolaboratoryjne i ćwierćtechniczne nad odzyskiem niklu z żużli żelaznych ZGH "Szkłary", Sprawozdanie Inst. Ch. K. i M.P.Rz. Pol. Wr., Wrocław-Kowary, 1972.
- [2] Charewicz W., Walkowiak W., Bułaga L., Kotecka A., Michalik I., Opracowanie hydrometalurgicznej technologii przeróbki krajowych rud niklowych - badania wstępne i laboratoryjne, Raport nr 45, Inst. Ch. K. i M.P.Rz. Pol. Wr., Wrocław 1975.
- [3] Charewicz W., Walkowiak W., Mulał W., Siemek T., Godek J., Hendrychowski T., Sposób otrzymywania niklu i siarczanu magnezu z serpentynitów i produktów ich wietrzenia, Patent PRL Nr 203 06', 1973.
- [4] Kaspzrak H., Hydrometalurgiczny odzysk niklu i magnezu z roztworów potrawianych surowców nilonośnych, Praca dyplomowa, Pol. Wr. 1979.
- [5] Walkowiak W., Charewicz W., Kaspzrak H., Goethit auscheidung aus nickel-tragenden rohstoffen mittels saurer auslaugung, Metall, t. 35, 1981, nr 12, s. 1260-1262.
- [6] Zięba Z., Hydrometalurgiczna przeróbka serpentynitów z odzyskiem niklu i magnezu, Praca dyplomowa, Pol. Wrocław 1982.
- [7] Charewicz W., Walkowiak W., Zięba Z., A hydrometallurgical process for magnesium and nickel recovering from polish serpentinites, 33 Międzynarodowa Konf. "Berg-und Hüttenmännischer Tag", Freiberg, FRG, 22-25.06.1982.
- [8] Walkowiak W., Mulał W., Charewicz W., Hydrometalurgia rud niklowych, Sesja Naukowa "Rozwój nowoczesnych technologii w przemyśle metali nieżelaznych", Inst. Metali Nieżelaznych, Mat. Konf. t. 3, cz. 2, s. 373-382, Gliwice 1977.
- [9] Ostrowski B., Michałek Z., Stoch L., Wyszomirski P., Marciniak J., Konopka E., Kompleksowa utylizacja rud niklu i produktów odpadowych z ZGH Szkłary, Sprawozdanie Inst. Przeróbki Surowców Mineralnych AGH, Kraków 1974.
- [10] Carlson E.T., Simons C.S., Extractive metallurgy of cobalt and nickel, Interscience Publ., New York 1961.

- [11] Wesołowski K., Ryczek M., Tochowicz K., Katra Z., Grabowski W., Godek J., Michalski J., Kijak S., Produkcja niklu i kobaltu z ubogich rud krzemianowych, Patent PRL Nr 45778, 1963.
- [12] Starczewski M., Szymonik S., Szymonik B., Sposób otrzymywania tlenków metali dwu- i trójwartościowych przez żugowanie kwasem azotowym skał serpentynitowych, Patent PRL Nr 16650, 1974.
- [13] Davey P.T., Scott T.R., Removal of iron from leach liquors by the goethite process, Hydrometallurgy, t. 2, 1976, s. 25-33.
- [14] Davey P.T., Scott T.R., Formation of β -FeOOH and α -Fe₂O₃ in the goethite process, Trans. of the Inst. of Mining and Metallurgy, Section C, t. 84, 1975, s. 83-86.
- [15] Misztal S., Krystalizacja siarczanu magnezu z roztworów wodnych w aparacie specjalnej konstrukcji, Praca doktorska, Pol. Wrocławska 1978.
- [16] Charewicz W., Walkowiak W., Gendolla T., Ekstrakcja miedzi po kwaśnym żugowaniu surowców miedzi- i niklonośnych, Rudy i Metale, t. 22, 1977, nr 5, s. 238-243.

A HYDROMETALLURGICAL PROCESS FOR NICKEL AND MAGNESIUM RECOVERING FROM POLISH SERPENTINITES

Prospective source of nickel and magnesium in Poland seems to be serpentinites and products of their decay.

An experimental laboratory study is presented on one- and multi-stage leaching of ground ore by aqueous sulphuric acid. At optimal leaching conditions total removal reached over 90 % for nickel and magnesium, while the leach-liquor contained (in kg/m³) ; Ni(II) - 1,7; Fe(III) - 14; Mg(II) - 70, and H₂SO₄ - 30. Selective removal of iron, nickel, and magnesium from leach liquor has been also investigated. At the first stage, ferric iron was partly removed as goethite at pH from 2,0 to 2,5 and at temperature 353 K using aqueous MgO suspension as neutralizing agent. Total iron removal reached 30 % while over 95 % of nickel and magnesium remained in the solution. At the second stage, a iron-nickel concentrate was precipitated by MgO at pH from 6,2 to 6,8 and at 353 K. The third stage involved high temperature crystallization of MgSO₄·H₂O. The neutralizing agent MgO has been recirculated by roasting of resultant obtained MgSO₄·H₂O at 1400 K.

Fundamental operating variables as well as general flow-sheet for hydrometallurgical processing of polish serpentinites have been evaluated. The process involves an alternative application of liquid-liquid extraction of iron and nickel from the leach liquor.