

Izabela HUDYMA

Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiałtków Rzadkich
Politechnika Wrocławska

TERMICZNA AGREGACJA DROBNYCH ZIARN NIKLU

Nikiel produkowany jest obecnie z rud siarczkowych i tlenkowych. W związku z aktualnie malejącymi rezerwami siarczkowych rud niklu, eksploatacji i przerobowi muszą zostać poddane rudy tlenkowe, często niskoprocetowe [1].

Wzbogacanie rud tlenkowych jest znacznie trudniejsze w porównaniu z rudami siarczkowymi niklu.

Metody zastosowane do przerobu rud garnierytowych czy laterytowych muszą obejmować proces uwolnienia niklu z komórki krzemianowej, a następnie przeprowadzenie go w postać łatwo odzyskiwalną dostępnymi technikami.

Jedną z metod pozwalającą odzyskać nikiel z rud tlenkowych jest metodą segregacji [2-4]. W metodzie tej ruda prażona jest z dodatkiem węgla i soli chlorkowej. W wyniku reakcji przebiegających w podwyższonej temperaturze, w atmosferze beztlenowej, nikiel zostaje wychlorowany z minerałów krzemianowych, a następnie zredukowany do niklu metalicznego bądź żelazoniklu.

Autorka obszernie badała proces segregacji niklu z dolnośląskich rud krzemianowych [5, 6].

Przedstawiona praca jest fragmentem tych badań i ma na celu wykazanie możliwości tworzenia się większych ziarn niklu i określenia parametrów wpływających na ich agregację.

Część doświadczalna

Próbki badane przygotowywano z sześciowodnych, chlorkowych soli niklu i wapnia cz.d.a. oraz antracytu (0,416-0,075 mm) i krzemionki

(0,015 - 0,005 mm) zawierającej 0,043 % Fe.

Próbki zawierały stałą ilość soli niklu (3,5 % $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i węgla (2 % C) oraz zmienną ilość soli chlorkowej wapnia (2,4 i 8 % $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Mieszaninę ogrzewano do temperatury 1123, 1223 i 1323 K w reaktorze kwarcowym, w piecu elektrycznym (typ RO-13 prod. NRD), wyposażonym w regulator temperatury. Próbki były ogrzewane z szybkością 4 deg/min w strumieniu azotu, przepływającym z szybkością $3 \text{ dcm}^3/3600\text{sec}$.

Część próbek po ogrzaniu do temperatur 1123, 1223 i 1323 K schładzano do temperatury pokojowej, a część wytrzymywano w tych temperaturach przez 30 minut.

Produkty segregacji badano przy pomocy mikroskopu elektronowego, typu JXA-5A, produkcji japońskiej. Przypadki agregacji ziarn metalicznego niklu ilustrowano zdjęciami mikroskopowymi oraz zdjęciami rentgenowskiej analizy pierwiastków.

Wyniki

W tablicy przedstawiono skład chemiczny badanych próbek, temperaturę oraz czas ich wygrzewania, wielkość, kształt ziaren metalicznych powstających na podłożu węglowym, bądź krzemionkowym.

W próbkach segregacyjnych ogrzanych do temperatury 1123 K stwierdzono pojawienie się załączków i ziaren metalicznego niklu na węglu i krzemionce.

Były to przeważnie ziarna kuliste, o średnicy nie przekraczającej $2 \mu\text{m}$. Jedynie na krzemionce krystalizowały wydłużone formy niklu metalicznego, o długości dochodzącej do $10 \mu\text{m}$ (próbki 1-3). Wydłużenie czasu reakcji w temperaturze 1123 K do 30 min. powoduje podwojenie i potrojenie średnicy ziarn kulistych na węglu i krzemionce (próbki 10-12).

W próbkach o większej zawartości soli chlorkowej wapnia tworzą się na węglu agregaty o średnicy zastępczej od 4 do $6 \mu\text{m}$, a na krzemionce igły i wiskersy o długości sięgającej do $31 \mu\text{m}$ (próbki 11 i 12).

Podwyższenie temperatury procesu segregacji o 100 stopni sprzyja wzrostowi ziarn metalicznych (próbki 4-6). W temperaturze 1223 K ziarna kuliste mają średnicę od 1 do $4 \mu\text{m}$. Obserwuje się również liczne skupiska niklu powstałe przez łączenie się ziaren pojedynczych. Agregaty takie mają średnicę zastępczą od 3 do $5 \mu\text{m}$. Wygrzewanie próbek w 1223 K powoduje zwiększenie się zlepieńców metalicznego niklu. Średnica zastępcza takich agregatów jest szacowana od 5 do $7 \mu\text{m}$ (próbki 13-15, zdjęcie 1). Na krzemionce wyrastają również długie krystality niklu w postaci wiskersów i igieł, o długości od 10 do $23 \mu\text{m}$ (próbki 14 i 15).

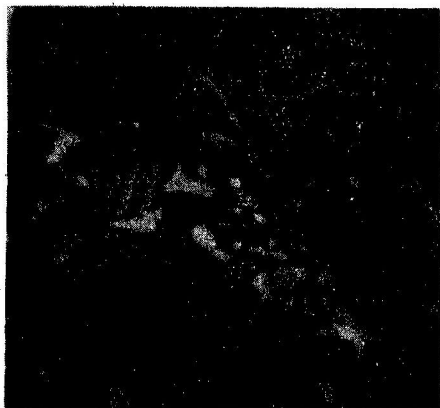
W temperaturze 1323 K na powierzchni węgla i krzemionce obserwuje

Tablica 1

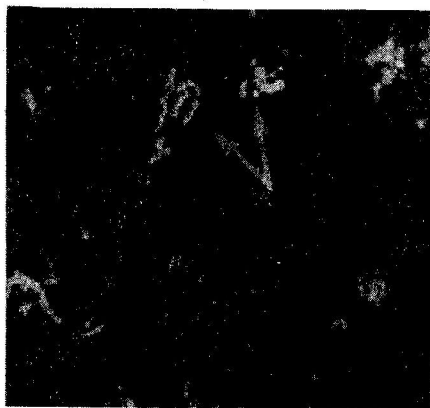
Badania nad agregacją ziarn niklu w procesie segregacji

Nr próbki	warunki segregacji				podłoże niemetaliczne			
	CaCl ₂ ·6H ₂ O % wag.	C % wag	temp.	czas wygrz. min	d μm	węgiel kształt ziarna	d μm	krzemionka kształt ziarna
1	2	2	1123	0	1-2	kuliste	1	kuliste
2	4	2	1123	0	1-2	kuliste, podłużne	1	> 10 kuliste, wiskersy, igły
3	8	2	1123	0	-	-	-	-
4	2	2	1223	0	1-4	kuliste	1-2	kuliste, igły
5	4	2	1223	0	1-5	kuliste, agregaty	1-3	kuliste, agregaty
6	8	2	1223	0	1-3	kuliste	1	kuliste
7	2	2	1323	0	1-6	kuliste, agregaty	1-2	kuliste
8	4	2	1323	0	1-15	kuliste, agregaty	3-10	kuliste, agregaty
9	8	2	1323	0	1-9	kuliste, agregaty	1-3	kuliste, wiskersy
10	2	2	1123	30	2-3	kuliste	2-3	kuliste
11	4	2	1123	30	2-6	kuliste, podłużne	2-4	kuliste, słupy
12	8	2	1123	30	1-4	kuliste, agregaty	2-5	kuliste, wiskersy, igły
13	2	2	1223	30	1-6	kuliste, agregaty	2-11	kuliste, agregaty
14	4	2	1223	30	1-5	kuliste, agregaty	4-8	kuliste, agregaty
15	8	2	1223	30	1-7	kuliste, agregaty	2-5	kuliste, wiskersy
16	2	2	1323	30	1-11	kuliste, agregaty	2-5	kuliste
17	4	2	1323	30	2-6	kuliste, agregaty	2-5	kuliste
18	8	2	1323	30	1-5	kuliste	1-14	kuliste

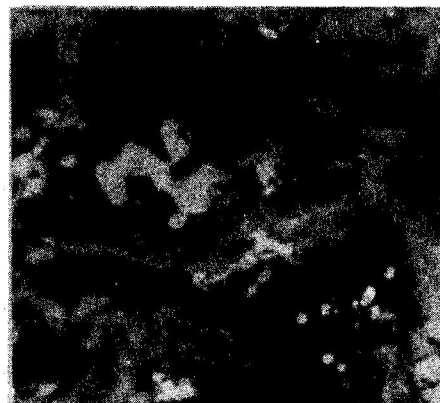
się sporo agregatów niklowych obok zanikających ziarn pojedynczych o średnicy przeważnie $1\text{ }\mu\text{m}$ (próbki 7 - 9). W próbce niewygrzewanej, w temperaturze 1323 K można otrzymać duże agregaty niklu na cząsteczkach węgla. Średnicę takiego agregatu oszacowano na $15\text{ }\mu\text{m}$ (próbka 8, zdjęcie 2). Otrzymanie podobnie dużego agregatu na krzemionce wymaga wygrzewania próbki przez 30 minut (próbka 18, zdjęcie 3 i 4). W warunkach tych zanikają również nitkowate formy niklu, charakterystyczne dla podłoża krzemionkowego.



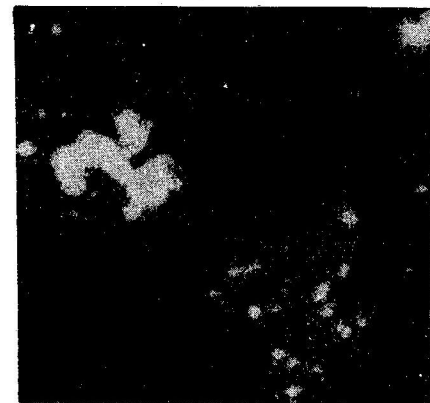
Zdjęcie 1. $3,5\% \text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 2\% \text{C} + 4\% \text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 90,5\% \text{SiO}_2$
 1323 K , $t = 30\text{ min}$. Łączenie się pojedynczych ziarn metalicznego niklu na węglu. Powiększenie $980\times$



Zdjęcie 2. $3,5\% \text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 2\% \text{C} + 4\% \text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 90,5\% \text{SiO}_2$
 1323 K , $t = 0$. Agregaty metalicznego niklu na węglu. Powiększenie $460\times$



Zdjęcie 3. $3,5\% \text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 2\% \text{C} + 8\% \text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 86,5\% \text{SiO}_2$
 1323 K , $t = 30\text{ min}$. Agregat metalicznego niklu na krzemionce. Powiększenie $960\times$



Zdjęcie 4. Analiza rentgenowska niklu w próbce przedstawionej na zdjęciu 3

Na zarodkowanie i wzrost niklu w procesie segregacji, podobny wpływ jak temperatura, posiada zawartość soli wapnia w próbce.

Dwuprocentowy dodatek chlorkowej soli wapnia i niska temperatura procesu segregacji (1123 K) nie pozwalają otrzymać większych ziarn metalicznego niklu jak 1-3 μm , (próbka 1 i 10). Podwyższenie tej temperatury do 1223 i 1323 K stwarza warunki wzrostu ziarn kulistych do 4-5 μm oraz otrzymaniu agregatów niklu o średnicy maksymalnej 11 μm (próbka 13 i 16). W próbkach zawierających 2 % soli wapnia nie tworzą się prawie wcale nitkowate formy metalicznego niklu na powierzchni ziarn krzemionki.

Podwojenie ilości wapnia w próbce (4 % $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sprzyja zjawisku łączenia się ziarn pojedynczych w obłe formy metaliczne. Otrzymuje się duże agregaty niklu na węglu w temperaturze 1323 K. Rosną również kryształy nitkowate; wiskersy i słupy o długości od 6 do 23 μm , szczególnie podczas wygrzewania tych próbek w 1223 i 1323 K (próbki 11 i 14).

Wprowadzenie do próbek 8 % $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, w temperaturach niskich procesu segregacji (1123 K), powoduje zahamowanie procesu zarodkowania metalicznego niklu (próbka 3). Tworzą się wówczas roztwory stałe chlorkowych soli niklu i wapnia, które pokrywają powierzchnię ziarn węgla i krzemionki. Tak spatynowana powierzchnia nie jest dobrym podłożem do zarodkowania i wzrostu kryształów metalicznego niklu. Zahamowanie wzrostu kryształów metalicznego niklu obserwuje się również w temperaturach wyższych (1223 i 1323 K). Probki zawierające 8 % $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ posiadają ziarna niklu o zdecydowanie mniejszej średnicy niż np. próbki zawierające 4 % $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (próbki 6 i 9). Jedynie wygrzewanie tych próbek w temperaturach 1223 i 1323 K wyrównuje tę znaczną różnicę średnic obserwowanych ziarn.

Dostatecznie długi czas reakcji i wysoka temperatura powodują rozkład roztworów stałych soli chlorkowych niklu i wapnia. Tworzą się agregaty niklu o średnicy maksymalnej do 7 μm w temperaturze 1223 K i do 14 μm w temperaturze 1323 K (próbki 15 i 18, zdjęcie 3 i 4).

Wnioski

W literaturze istniało przekonanie, że duże skupiska niklu w procesie segregacji rud krzemianowych mogą powstawać wyłącznie na węglu [3, 4].

W tej pracy w wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że pojedyncze ziarna metalicznego niklu jak i agregaty tworzą się zarówno na powierzchni węgla, jak i krzemionki.

Najważniejszym parametrem wpływającym na wielkość ziarn są tempera-

tura procesu segregacji, a następnie zawartość soli wapnia i czas wygrzewania próbki.

W temperaturze 1323 K można otrzymać agregaty niklu metalicznego o średnicy od 10 do 15 μm w próbkach zawierających od 2 % do 8 % $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Agregaty można otrzymać również w temperaturach niższych, ale wymaga to wygrzewania próbki w stałej temperaturze. I tak zjawisko agregacji zaobserwowano również w temperaturze 1223 K, w próbkach wygrzewanych przez 30 min. przy zawartości zaledwie 2 % $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Zawartość chlorkowej soli wapnia w próbkach nie powinna w zasadzie przekraczać 4 % $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Podwyższenie zawartości soli chlorkowej wapnia do 8 % powoduje zahamowanie zarodkowania i wzrostu metalicznych ziarn niklu w wyniku utworzenia się roztworów stałych pomiędzy chlorkami niklu i wapnia.

Jedynie wygrzewanie próbek o podwyższonej zawartości soli wapnia w temperaturach 1223 i 1323 K pozwala na powstanie dużych ziarn i agregatów metalicznego niklu.

Forma i postać metalicznego niklu zależy od podłoża na którym powstają zarodki. Silnie porowata powierzchnia węgla sprzyja adsorpcji chlorku niklu na powierzchni i w kapilarach, stwarzając warunki do powstawania zarodków metalicznego niklu.

Ziarna metaliczne na krzemionce tworzą się natomiast na jej krawędziach lub narożach, oraz w miejscach pojawienia się cieczy. Mechanizm zarodkowania, wzrostu i agregacji ziarn metalicznego niklu w procesie segregacji został wyjaśniony w odrębnych publikacjach [7, 8].

LITERATURA

- [1] Ammon-Chokroum, Mineralurgie du nickel, Indust. Miner. 1976, 1-8.
- [2] Wright J.K., The segregation process, Minerals Sci. Engng. 5, 1973, 119-34.
- [3] Iwasaki I., Maliesi A.S., and Jagolino N.C., Segregation process for copper and nickel ores, Progress in extractive metallurgy, N.Y. Gordon and Breach, 1971, vol 3, 129.
- [4] Iwasaki I., Takahashi Y. and Kahata H., Extraction of nickel from iron laterites and oxidized nickel ores by a segregation process., Trans. Am. Inst. Min. Engrs. 235, 1966, 308-20.
- [5] Rudyma I., Laskowski J., Badania podstawowe nad możliwością wzbogacania krzemionowych rud niklu metodą segregacji. Etap I. Raport 91. 1976. Inst. Chem. Nieorg. i Metalurgii Pierw. Rzad. Politechnika Wrocławska.

- [6] Hudyma I., Mułak W., Laskowski J., Badania podstawowe nad możliwością wzbogacania krzemianowych rud niklu metodą segregacji. Etap II. Report 133. Inst. Chem. Nieorg. i Metalurgii Pierw. Rząd. Politechnika Wrocławska.
- [7] Hudyma I., Growth of metallic nickel grains in the segregation process; 1- growth and aggregation of metallic nickel grain on coal particles., Inst. Min. Metall. Sec. C. Mineral Process Extr. Metall. 90, 1981. C 147-51.
- [8] Hudyma I., Growth of metallic nickel grains no silica particles. Wysłano do druku do Instn. Min. Metall.

TEHERMICAL AGGREGATION OF FINES NICKEL GRAINS

The aggregation of metallic nickel grains in the segregation process has been studied. The samples used in the experimentals contained 3,5 % $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2 % C and from 2 to 8 % $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and varying amounts of silica. The samples were heated 1123, 1223 and 1323 K some for 30 min at a constant temperature. The large grains and aggregates were formed, beginning at 1223 K in samples contained 2 % C and 2-8 % $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.