

C226 25/02



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45778

Kl. 40 a, 42/01
25/02

Politechnika Warszawska*)
(Katedra Metaloznawstwa)

Warszawa, Polska

Zakłady Górniczo-Hutnicze „Szkлары“

Szkлары k. Ząbkowic Śl., Polska

Sposób otrzymywania niklu i kobaltu z ubogich rud krzemianowych i z odpadów hutniczych

Patent trwa od dnia 27 lipca 1961 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania niklu i kobaltu z niskoprocentowych krzemianowych rud niklowych, z żużli żelgrodowych, z żużli z pieców szybowych i innych.

Obecnie nikiel otrzymuje się z rud krzemianowych (tlenowych), z rud siarczkowych i z rud arsenkowych. Rudy krzemianowe przetapia się w piecach szybowych, rudy siarczkowe wzbogaca się metodą flotacji na koncentrat miedziowo-niklowy lub przetapia w piecach szybowych na kamień niklowy, zaś rudy arsenkowe przerabia się na nikiel według procesu karbonylowego.

Wymienione metody stosują się do przeróbki rud bogatych w nikiel (3—5%). Rudy o średniej zawartości niklu (około 2%) przerabia się na drodze hydrometalurgicznej za pomocą ługowania amoniakiem lub kwasem siarkowym. Rud o niższej zawartości niklu (do około 1%) nie przerabia się na czysty nikiel, lecz według metody żelgrod — na niskoprocentowy żelazonikiel.

Wszystkie opisane sposoby przeróbki rud bogatych, średnich i niskoprocentowych wykazują duże straty w niklu, a więc mały uzysk niklu, który dochodzi maximum do 75%, np. przy przeróbce niskoprocentowych rud krzemianowych na żelazonikiel metodą żelgrodową około 35—45% niklu z rudy pozostaje w żużlu.

Zawartość niklu w żużlu po procesie żelgrodowym waha się w granicach 0,14—0,25% Ni, a zawartość niklu w żużlach z pieców szybo-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Kornel Wesołowski, Michał Ryczek, Stanisław Tochowicz, Zbigniew Katra, Witold Grabowski, Jerzy Godek, Jan Michalski i Stefan Kijak.

wych po przeróbce rud średnich i bogatych dochodzi nawet do 0,9% Ni.

Żużle te mimo, że zawierają *nikiel i inne cenne składniki jak również ubogie rudy krzemianowe, zawierające poniżej 0,7% Ni, nie znalazły w zasadzie zastosowania przemysłowego i uważane są jako produkt odpadowy, nie nadający się do dalszej przeróbki.

Aczkolwiek istnieją sposoby przerabiania żużli żelzrudowych, żużli z pieców szybowych jak i ubogich niklowych rud krzemianowych, jak np. ługowania amoniakalnego, prażenia w atmosferze gazów zawierających dwutlenek siarki lub chlor, lecz nie dały one większego odzysku niklu i innych składników, są kosztowne, trudne i kłopotliwe w produkcji i dlatego nie znalazły zastosowania na skalę przemysłową.

Sposób według wynalazku usuwa wady i niedogodności dotychczasowych metod i jest od nich bez porównania wydajniejszy i tańszy.

Sposób według wynalazku pozwala na odzyskiwanie niklu i kobaltu z żużli poželzrudowych, z pieców szybowych i innych oraz z ubogich rud niklowych, zawierających krzemiany niklu lub niklu i kobaltu o zawartości od około 0,15% Ni.

Sposób polega na odpowiednim przygotowaniu wsadu piecowego, poddaniu go prażeniu w odpowiednich warunkach i wielokrotnym ługowaniu prażonki. Wsad piecowy składa się z rozdrobnionych ubogich rud krzemianowych lub odpadów hutniczych i dodatków zawierających siarkę rodzimą, siarczki, siarczany lub siarczyny innych metali jak FeS_2 , FeS , FeSO_4 , CaS , CaSO_4 oraz chlorki metali alkalicznych lub ziem alkalicznych jak NaCl , CaCl_2 .

Po dokładnym wymieszaniu wsadu idzie do pieca, gdzie poddaje się go prażeniu w temperaturze od 250°C do 600°C , najkorzystniej w temperaturze około 400°C . W czasie prażenia nikiel i kobalt z postaci nierozpuszczalnych w wodzie lub słabych kwasach krzemianów przechodzą, na skutek działania na nie powstałych w czasie prażenia tlenków chloru, tlenosiarczoków chloru, chlorku siarki oraz tiosiarczanu sodu lub wapnia, w postać łatwo rozpuszczalnych chlorków, tlenochlorków lub kompleksowych chlorków-siarczanów.

Nikiel i kobalt z prażonki przeprowadza się do roztworu za pomocą ługowania wodą, słabymi kwasami lub amoniakiem, a następnie oddziela roztwór od nierozpuszczalnych krzemianów. W roztworze oprócz niklu i kobaltu znajdują się żelazo, mangan, magnez i sól glaukierska.

Odzyskiwanie poszczególnych metali z roztworu przeprowadza się za pomocą wodnego i kwaśnego ługowania dwoma sposobami.

Pierwszy z nich polega na selektywnym strącaniu z przejściowym utlenianiem żelaza, kobaltu i niklu przy stopniowym podwyższaniu wartości p_H roztworu, przy czym najpierw wytrąca się żelazo przy wartości $p_H = 4,5$, dalej wytrąca się kobalt i mangan z pozostałym jeszcze żelazem przy $p_H = 5,5$, a następnie wytrąca się nikiel przy $p_H = 6$ i magnez przy $p_H = 7-8$ w postaci nierozpuszczalnych wodorotlenków.

Osad kobaltowo-żelazowy na kobalt lub żelazokobalt, a osad niklowy na nikiel lub żelazonikiel przerabia się już dalej według znanych metod.

Drugi sposób, będący odmianą pierwszego, mniej wrażliwy na ścisłe granice p_H , polega na łącznym strącaniu żelaza, niklu i kobaltu przy p_H powyżej 7 za pomocą mleka wapiennego lub innych alkali lub ziem alkalicznych, a następnie samoczynnym utlenianiu dwuwartościowego żelaza w osadzie na trójwartościowe przez ciągłe mieszanie za pomocą powietrza lub mechanicznie w temperaturze powyżej 40°C . Po całkowitym utlenieniu żelaza i oddzieleniu roztworu od wspólnego osadu ten ostatni traktuje się słabym 1% kwasem siarkowym lub solnym w celu rozpuszczenia niklu i kobaltu oraz resztek magnezu przy $p_H = \text{min. } 4$, gdyż przy niższej wartości p_H zbyt dużo żelaza przeszłoby do roztworu.

Z tak otrzymanego wtórnego roztworu niklowego przy podwyższeniu p_H do max. 6 wytrąca się nikiel i kobalt z alkaliami w postaci dwuwartościowych wodorotlenków. Należy baczyć, by p_H nie przekroczyło wartości 6, gdyż w przeciwnym razie wytrąci się zbyt wiele $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Inny sposób odzyskiwania niklu i kobaltu z wtórnego osadu polega na tym, że przy niezminionej wartości $p_H = 4$ wytrąca się nikiel i kobalt za pomocą podchlorynu wapnia lub sody w postaci czterowartościowych wodorotlenków, nie zawierających prawie $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Z otrzymanych osadów niklowo-kobaltowych oddziela się nikiel od kobaltu i przerabia dalej według znanych metod.

Proces według wynalazku pozwala z krzemianowych odpadów hutniczych i ubogich tlenowych rud niklowych uzyskać koncentraty o zawartości niklu powyżej 30% i żelaza poniżej 1%, a z nich nikiel lub żelazonikiel z uzyskiem ponad 90%. Oddzielone roztwory od osadów zawierają dużą część magnezu, który można odzyskać w postaci wodorotlenku, podwyższając

wartość p_H roztworu do 9—10 lub w postaci tlenku magnezu znajdującego zastosowanie w przemyśle ceramicznym lub metalurgicznym. Również znanymi metodami odzyskuje się z roztworów sól glauberską.

Słabe kwasy służące do ługowania prażonki otrzymuje się na miejscu przy prowadzeniu procesu według niniejszego wynalazku przez rozpuszczanie w wodzie gazów prażalniczych, co stanowi również m. in. zaletę sposobu.

Przykład. Do 100 kg tlenowej rudy niklowej o zawartości 0,5% Ni, 0,05% Co, 8% Fe z 6% H_2O fiz., ziarnistości do 3 mm dodaje się 20 kg pirytu o zawartości 40% S z 2% H_2O fiz. o ziarnistości do 1 mm oraz sól kamienną o zawartości min. 90% NaCl ziarnistości do 3 mm i dokładnie miesza. Mieszanę zrasza się wodą tak, by sumaryczna zawartość wody nie przekroczyła 8%, a następnie podaje się do pieca prażalniczego w sposób ciągły przy dostępie powietrza półkowego z mechanicznym mieszaniem wsadu. Wsad opalany jest gazem na górnych półkach do momentu uzyskania temperatury zapoczątkowania procesu. Po uzyskaniu temperatury 250° C ogrzewanie wsadu przerywa się. Na skutek prażenia nierozpuszczalne związki niklu, kobaltu, żelaza i inne przechodzą w postać rozpuszczalnych związków. Powstające przy prażeniu gazy odprowadza się do wież absorpcyjnych, gdzie przez natrysk wodny uzyskuje się słabą mieszaninę kwasów używanych do ługowania prażonki i osadów. Prażonkę ługuje się w przeciwnym kierunku, w wyniku czego związki rozpuszczalne przechodzą do roztworu, zaś prażonka po dokładnym 20—40-krotnym ługowaniu jest traktowana jako odpad, w którym zawartość niklu nie przekracza 0,05%. W trakcie ługowania więcej niklu przechodzi do roztworu niż żelaza, kobalt zachowuje się identycznie jak nikiel. Uzyskany ług z zawartości 1—3 g/l niklu, 0,1—0,3 g/l kobaltu, żelaza około 3 g/l i kilka procent siarczanu sodu oziębia się w celu odzyskania soli glauberskiej, co poprawia zdolność rozpuszczania w ługu związków trudniej rozpuszczalnych, a następnie poddaje kolektywnemu wytrącaniu niklu, kobaltu, żelaza przez dodawanie mleka wapiennego do uzyskania wartości p_H roztworu 8, przy której z dostępem powietrza następuje utlenienie dwuwartościowego żelaza na trójwartościowe. Otrzymany osad traktuje się kwasem do uzyskania wartości $p_H = 4$, przy której nikiel i kobalt przechodzą do roztworu. Z roztworu za pomocą podchlorynu wapnia wytrąca się nikiel i kobalt w postaci czterowartościowych wodorotlenków,

stanowiących już końcowy produkt procesu według wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania niklu i kobaltu z ubogich rud krzemianowych i z odpadów hutniczych zawierających od około 0,15% niklu, znamienny tym, że rudy te lub odpady miesza się z dodatkami zawierającymi siarkę, siarczki, siarczany lub siarczyny innych metali alkalicznych lub ziem alkalicznych i jako wsad piecowy poddaje prażeniu, podczas którego nikiel i kobalt z postaci nierozpuszczalnych w wodzie lub słabych kwasach krzemianów przechodzą w postać rozpuszczalnych chlorków, tlenochlorków lub kompleksowych chlorków-siarczanów, a po wyługowaniu prażonki przechodzą do roztworu, skąd odzyskuje się je już jako czyste metale drogą selektywnego strącania z przejściowym ich utlenieniem przy odpowiednio dobranej wartości p_H roztworu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że nasiarczanie i chlorowanie związków niklu i kobaltu odbywa się w czasie prażenia wsadu równocześnie, w jednym cyklu produkcyjnym i w temperaturze od 250 do 600° C, najkorzystniej przy 400° C, przy czym jako dodatków używa się np. FeS_2 , FeS , $FeSO_4$ lub siarkę rodzimą, a jako chlorków — NaCl, $CaCl_2$ i inne.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że do selektywnego wytrącania niklu, kobaltu i innych towarzyszących metali jak żelazo i mangan stosuje się roztwory o odpowiedniej dla danego pierwiastka wartości p_H jak np. dla żelaza $p_H = 4,5$, dla kobaltu $p_H = 5,5$, dla niklu $p_H = 6$, dla magnezu $p_H = 7-8$.
4. Odmiana sposobu wytrącania według zastrz. 1 i 3, znamienna tym, że z roztworu wytrąca się jednocześnie żelazo, nikiel i kobalt za pomocą mleka wapiennego, alkali lub ziem alkalicznych, następnie utlenia dwuwartościowe żelazo w osadzie na trójwartościowe, a po usunięciu roztworu osad, w celu rozpuszczenia niklu i kobaltu, traktuje się słabym kwasem siarkowym lub solnym i z tak powstałego wtórnego roztworu niklowo-kobaltowego wytrąca się ostatecznie nikiel i kobalt w postaci dwuwartościowych wodorotlenków, przy czym wartość p_H roztworu wtórnego nie może być wyższa od 6.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że wartość p_H pierwotnego roztworu traktowanego mlekiem wapiennym lub alkaliami musi być większa od 7, a utlenianie dwuwartościowego żelaza na trójwartościowe następuje samoczynnie przy ciągłym mieszaniu mechanicznym lub za pomocą powietrza i przy utrzymaniu temperatury nie niższej niż $40^{\circ}C$.
6. Odmiana sposobu według zastrz. 4 i 5, znamienna tym, że z wtórnego roztworu niklo-wo-kobaltowego wytrąca się nikiel i kobalt za pomocą podchlorynu wapnia, sodu lub po-

tasu przy niepodwyższonej wartości $p_H=4$ w postaci czterowartościowych wodorotlenków niklu i kobaltu, służących już do dalszej przeróbki znanymi metodami na czyste metale, stopy lub związki tych metali.

Politechnika Warszawska
(Katedra Metaloznawstwa)

Zakłady Górniczo-Hutnicze
„Szkłary”

Zastępca: mgr inż. Stefan Augustyniak
rzecznik patentowy