

Stanisława Sanak-Rydlewska*, Agnieszka Gala*

METODY ODZYSKU NIEKTÓRYCH METALI Z KONKRECCJI OCEANICZNYCH

1. Wstęp

Złoża kopalin oceanicznych występujące na obszarach szelfu kontynentalnego, w tym Wyłącznych Stref Ekonomicznych (m.in. kopalin energetycznych, minerałów ciężkich, materiałów budowlanych i inne w tym kopalin polimetalicznych), pozostają w zakresie badań i wydobywania, pod jurysdykcją państw nadbrzeżnych. Natomiast perspektywiczne złoża kopalin polimetalicznych (konkreccji, naskorupień kobaltonośnych oraz masywnych siarczaków), występujące w obrębie tzw. „morza otwartego”, w rozumieniu Konwencji Prawa Morza ONZ (UNCLOS) z 1982 roku, podlegają w zakresie badań i eksploatacji zarządowi i kontroli Międzynarodowej Organizacji Dna Morskiego (*International Sea-Bed Authority*) [11, 12, 15, 26].

Wśród surowców metalicznych do najbardziej perspektywicznych pod względem wydobywania zaliczane są konkreccje polimetaliczne, polimetaliczne masywne siarczki, a także wzbogacone w kobalt Fe-Mn naskorupienia kobaltonośne [11]. Konkrecje występują na głębokościach od 4000 do 6000 metrów, a ich całkowitą masę w oceanach świata szacuje się prawdopodobnie na około 90 mld ton [17]. Najbardziej interesującym pod względem perspektywnym obszarów konkreccjonośnych, jest strefa rozłamowa Clarion-Clipperton, na Pacyfiku [11, 14, 17]. W polu tym konkreccje występują na powierzchni osadów i pokrywają nawet około 70% dna i/lub są pogrzebane do głębokości około metra poniżej powierzchni osadów. Pola rudonośne to takie, na których masa konkreccji przypadająca na metr kwadratowy wynosi co najmniej 5 kg/m². Rozmiar konkreccji jest najczęściej od 1 do 15 cm, chociaż zdarzają się większe ich rozmiary osiągając nawet 0,5 m [7].

Na podstawie dotychczas wykonanych badań wynika, że gęstość konkreccji w stanie suchym zmienia się od 1,22–1,39 g/cm³, natomiast średnia gęstość konkreccji w stanie mokrym wynosi 1,94 g/cm³. Twardość w skali Mohsa wynosi 2,5–3,0, przy wilgotności 28–35% [7].

* Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wskazuje to na dużą kruchość kongrecji i po wysuszeniu mogą bardzo szybko się rozpaść. Ta właściwość materiału jest bardzo istotną z punktu widzenia ich dalszej przeróbki i może być wykorzystania na etapie przygotowania kongrecji np. do procesu hydrometalurgicznego ługowania.

Kongrecje polimetaliczne charakteryzują się dużą zmiennością składu chemicznego [11, 26]. Kongrecje tworzą naturalne skupienia tlenków i wodorotlenków Mn (nawet do 30%) i zawierają domieszki innych pierwiastków, głównie niklu (1,25–1,5%), miedzi (1–1,4%), kobaltu (0,2–0,25%), żelaza (ok. 6%), krzemu (ok. 5%), glinu (3%) i in. Naskorupienia kobaltonośne oprócz wysokich zawartości kobaltu, zawierają szereg cennych pierwiastków, jak np. nikiel, mangan, platyna i lantanowce [12, 13, 15]. Ze względu na podwyższoną zawartość metali i stabilność składu chemicznego (w obrębie perspektywicznych pól), kongrecje stanowią interesujące źródło surowców metalicznych. O wartości ekonomicznej kongrecji decyduje zawartość w nich manganu, miedzi, niklu i kobaltu. Wśród nich wszystkie, za wyjątkiem żelaza, są bardzo poszukiwanymi surowcami metalicznymi. Mimo bogatych polskich złóż miedzi, mamy do czynienia z wydobyciem coraz młodszych rud, w których zawartość składników, takich jak: miedź, cynk, czy ołów jest coraz mniejsza, bądź występują one w postaci form utlenionych, trudniejszych do odzyskania metodami powszechnie stosowanymi od wielu lat w przemyśle [18, 22]. Dodatkowo, niektóre metale, takie jak: mangan, kobalt, czy nikiel muszą być importowane przez Polskę. Stąd poszukiwania innych potencjalnych źródeł metali. Oprócz Polski metalami tymi są także zainteresowane, takie kraje jak: Czechy, Słowacja, Bułgaria, Rosja, Kuba i in. Już w 1987 roku niektóre państwa zawiązały Wspólną Organizację Interoceanmetal, by uzyskać prawo do eksploatacji kongrecji z dna Oceanu Spokojnego [11, 14, 16]. Polska jako kraj członkowski aktywnie współuczestniczy w badaniach obszaru wydobywczego na Pacyfiku i jest między innymi zobowiązana do opracowania technologii wydobywania kongrecji z dna oceanu. Koszty takich badań są bardzo duże i w związku z tym prace są koordynowane w ramach konsorcjum przez Interoceanmetal Joint Organization ze siedzibą w Szczecinie [27]. Przy wykorzystaniu tego typu „surowca” muszą być wzięte pod uwagę następujące uwarunkowania: jaki wpływ wywiera wydobycie na środowisko naturalne, opłacalność wydobywania (w przemyśle wydobywczym jest bardzo ważna ciągłość produkcji), jakim sposobem eksploatować i transportować urobek na powierzchnię oraz metody przeróbki uzyskanej rudy. Ten ostatni aspekt stanowi główny przedmiot rozpatrywany w prezentowanym artykule.

2. Możliwe metody odzysku metali z kongrecji

Wspomniana wcześniej właściwość kongrecji polegająca na dość łatwym jej rozkruszeniu po usunięciu wilgoci (kruchość) jest korzystną cechą prowadzącą do zmniejszenia uziarnienia. Operacja kruszenia i mielenia surowca przed skierowaniem do ługowania jest jedną z najdroższych w cyklu wzbogacania. Biorąc pod uwagę stosunkowo niską zawartość metali w kongrecjach oraz ich chemiczną formę (wodorotlenku lub tlenku), najkorzystniej-

sze będzie przeprowadzenie wspomnianych składników użytecznych do roztworu (roztworzenie lub selektywne wylugowanie). Tak więc przeróbka kongrecji, po ich rozdrobnieniu i zmieleniu, sprowadzać się będzie do wykorzystania metod hydrometalurgicznej przeróbki.

Hydrometalurgia jest definiowana jako metalurgia ekstrakcyjna, polegająca na wyodrębnianiu metali z rud, koncentratów, półproduktów i odpadów, w której stosuje się procesy chemiczne zachodzące w roztworach wodnych [4]. Procesy hydrometalurgiczne odgrywają ważną rolę w odzyskiwaniu takich metali, jak: kobalt, nikiel, miedź, złoto, platynowce, lantanowce [8]. Metody te są jedynym sposobem otrzymywania złota, platyny czy palladu. Z udziałem operacji hydrometalurgicznych wytwarza się ponad 80% produkcji cynku i 100% aluminium [1].

Procesy hydrometalurgiczne coraz częściej są stosowane w przeróbce ubogich surowców i odpadów, gdyż metody klasycznej przeróbki nie są skuteczne (najczęściej z powodów ekonomicznych).

Każdy proces hydrometalurgiczny obejmuje szereg operacji jednostkowych, w skład których wchodzi:

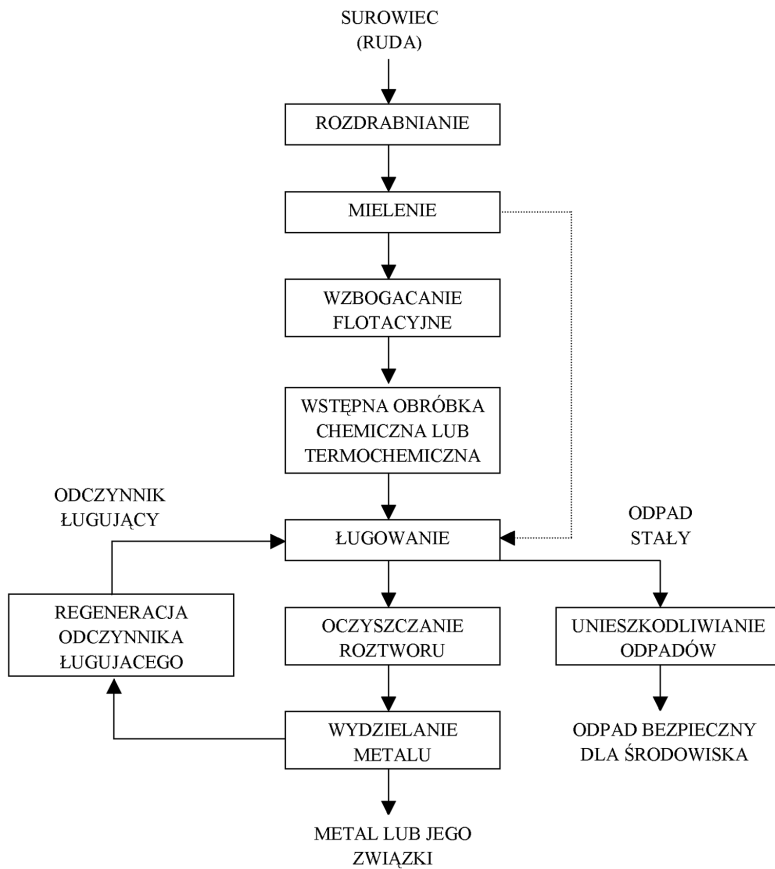
- rozdrabnianie i mielenie nadawy,
- wstępna obróbka chemiczna nadawy (fizyczna lub chemiczna, lub termiczna);
- ługowanie;
- oczyszczanie roztworu z domieszek niepożądanych (lub koncentrowanie metalu w roztworze po ługowaniu);
- wydzielanie metalu (lub metali) w postaci handlowej (czystego metalu lub związków chemicznych);
- regeneracja czynnika ługującego i jego zawrót do procesu ługowania,
- unieszkodliwianie powstałych odpadów (bezpiecznych dla środowiska) lub opracowanie technologii bezodpadowej.

Ideowy schemat uwzględniający podstawowe operacje technologiczne w metodzie hydrometalurgicznej otrzymywania metalu przedstawia rysunek 1 [5].

Metody hydrometalurgiczne wykazują szereg zalet, do których należą: skuteczność w odniesieniu do ubogich surowców; eliminacja emisji gazów (np. SO_2) i pyłów; mała wrażliwość na zmiany składu surowca; niskie koszty inwestycyjne i operacyjne; proste urządzenia i łatwe sterowanie procesem oraz przydatność w małej skali.

Wadą metod hydrometalurgicznych jest mała szybkość reakcji (w porównaniu z procesami hutniczymi); znaczne objętości rozcieńczonych roztworów; często złożone procesy dotyczące rozdziału metali; konieczność kontroli powstających ścieków oraz odpadów zbyt rozdrobnionych.

Dlatego wybór metody hydrometalurgicznej jest uzależniony od rodzaju, wielkości i składu nadawy do ługowania, a głównie od zawartości metalu (lub metali). Ważnym elementem jest zapewnienie regeneracji czynnika ługującego, zwłaszcza gdy dotyczy to specyficznych chemicznych związków syntezowanych na potrzeby określonej technologii.



Rys. 1. Operacje jednostkowe metody hydrometalurgicznej otrzymywania metali

Nadawa (próbka) poddawana ługowaniu albo pozostaje na miejscu (zwałowiska, hałdy) lub po wydobyciu jest transportowana do miejsca ługowania. Poza złożem ługuje się np. rudy ubogie, rudy przeznaczone do bezpośredniego ługowania lub bogate koncentraty.

W hydrometalurgii stosuje się zasadniczo dwa systemy ługowania:

- 1) perkolacyjne,
- 2) z mieszaniem.

Ługowanie z mieszaniem odbywa się w zawieszynie, pod ciśnieniem lub z wykorzystaniem spiekania ługującego. Ługowany surowiec musi być rozdrobniony do odpowiedniego uziarnienia, które umożliwia dostateczny kontakt roztworu z ciałem stałym (składnikiem użytecznym w nadawie). Rodzaj czynnika ługującego, jego stężenie, temperatura i ciśnienie w procesie, zagęszczenie fazy stałej oraz sposób regeneracji są uzależnione od rodzaju próbki poddawanej ługowaniu oraz składu chemicznego (rodzaju metali obecnych w próbce).

Natomiast ługowanie perkolacyjne może być realizowane w złożu, na hałdach lub w kadziach. Proces ten odbywa się przy niskich stężeniach czynnika ługującego i trwa długo, a do oddzielenia wyługowanego metalu wykorzystuje się najczęściej metodę ekstrakcji rozpuszczalnikowej (SX) lub elektrolizę (EW) [2, 8]. Ługowanie perkolacyjne należy do metod prostych, a tanie urządzenia i eliminacja kosztownych operacji (np. zagęszczania i filtracji) jest ich zaletą. Regenerację odczynnika ługującego prowadzi się albo w oddzielnej operacji po wydzieleniu metalu (SX/EW) lub równocześnie z ługowaniem. Metody perkolacyjne są obecnie coraz częściej stosowane równocześnie z bioługowaniem. Obecność mikroorganizmów utleniających siarkę lub żelazo zapewnia regenerację żelaza(II) do żelaza(III) lub prowadzenie ługowania i regeneracji jako odrębnych operacji.

W procesie ługowania ubogich surowców faza ciepla zawiera zwykle niezbyt duże stężenia wyługowanych składników. Stąd do wydzielenia tych składników zachodzi potrzeba zastosowania metod umożliwiających ich zateżnienie (skoncentrowanie) a następnie selektywne wydzielenie. Wspomniane powyżej metody SX, EW lub ich moduły hybrydowe umożliwiają wydzielenie wyługowanych składników (metali). Jednakże w tych przypadkach, gdy stężenia metali są bardzo małe (poniżej 10^{-5} mol/dm³) bardzo maleje skuteczność (wydajność) wspomnianych metod. Z punktu widzenia ekonomiki procesu wspomniane powyżej metody odzysku metali są mało opłacalne. W tych przypadkach stosuje się metody umożliwiające skoncentrowanie metali w rozcieńczonych roztworach wodnych. Są to m.in. metody ekstrakcji, floatekstrakcji, flotacji jonów, flotacji osadów I-go i II-go rodzaju, elektroflotacji, ciekłych membran itp. [2, 3, 10, 19-21].

2.1. Metody odzysku kobaltu i niklu z ubogich rud

Ponad 80% światowych zasobów niklu i kobaltu stanowią surowce tlenkowe, wśród których występują rudy utlenione Cu-Ni-Co, rudy laterytowe oraz kongregacje oceaniczne. Odzysk niklu i kobaltu z tych surowców może odbywać się wyłącznie metodami hydrometalurgicznymi.

O wyborze odpowiedniej metody odzysku kobaltu i niklu decyduje przede wszystkim rodzaj wydobywanej rudy (siarczkowa, tlenkowa czy laterytowa), zawartość odzyskiwanego metalu, rodzaj skały płonnej. W praktyce przemysłowej znanych jest wiele technologii przeróbki tego typu rud. Zaletą rud siarczkowych jest możliwość ich wzbogacania flotacyjnego, po uprzednim uwolnieniu składników użytecznych od skały płonnej i otrzymania koncentratów, w których zawartość np. niklu osiąga wartość w zakresie od 10 do 20%. Praktycznie koncentraty zawierające nikiel poddaje się dalszej przeróbce metodami hydrometalurgicznymi lub mieszanymi piro-hydrometalurgicznymi. Procesy hydrometalurgiczne są stosowane do rud tlenkowych i utlenionych, natomiast procesy mieszane do rud laterytowych. Ruda laterytowa to produkt wietrzenia skał krzemianowych i zawiera głównie minerały żelaza, krzemionkę, tlenek glinu i magnezu, a spośród metali nikiel do około 1,5%, kobalt do około 0,2%, miedź, cynk i mangan, których zawartości wynoszą poniżej 0,1%. Zbliżoną zawartością metali charakteryzują się zbadane dotychczas kongregacje oceaniczne [12, 13].

Tego typu surowce poddawane są wstępnej obróbce termicznej (prażenie redukcyjne) a następnie ługowaniu. Temperatura ługowania ma istotne znaczenie na szybkość ługowania. Ługowanie wykonuje się w mieszaninie amoniaku i węgla amonu pod ciśnieniem tlenu. Obecnie surowce laterytowe kobaltowo-niklowe ługuje się w środowisku kwasu siarkowego(VI) w temperaturze powyżej 200°C. W odzyskiwaniu niklu procesy hydrometalurgiczne mają decydujące znaczenie. W praktyce przemysłowej proces ługowania jest poprzedzony, jak już wcześniej wspomniano, wytopem kamienia. Korzystnym wariantem tego wytopu jest proces INCO [5], polegający na redukcji rudy laterytowej do kamienia nie zawierającego żelaza. Jest to możliwe przez wprowadzenie pirytu lub siarki elementarnej do pieca obrotowego, co daje w wyniku uzyskanie kamienia siarczowego miedziowo-niklowego zamiast żelazo-niklu, który uzyskiwano w klasycznym prażeniu redukcyjnym.

W Polsce złoża rudy zawierającej kobalt i nikiel znajdują się w okolicy Szklar, Sobótki i Braszowic na Dolnym Śląsku. Zawierają one nawet do 25% magnezu, do 8% żelaza, około 0,1–1% niklu oraz poniżej 0,2% kobaltu, a skałą płonną są krzemiany. Polskie serpentytyny uznane jako ruda pozabilansowa były przedmiotem badań Zespołu w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej [3, 4]. W latach 70. ub. stulecia opracowano we wspomnianym zespole technologię hydrometalurgicznego otrzymywania kobaltu, niklu i magnezu. Z rudy ubogiej zawierającej około: 12% Fe, 0,5% Ni, 0,025% Co i 2,1% Mg po zastosowaniu 25% kwasu siarkowego w temperaturze 90°C, po 2 godzinach ługowania i przy stosunku fazy stałej do cieklej równej 1:3 wyługowano około 80% niklu. Zastosowanie dwu stopni ługowania umożliwia wydzielenie 85% niklu. W otrzymanych roztworach potrawiennych oprócz niklu znajdowały się także żelazo, kobalt i magnez. Do wydzielenia wyługowanych metali z roztworu potrawiennego wykorzystano proces strącania ich za pomocą tlenku magnezu. Przy pH około 2,4 wydzielano produkt żelaza(III), strącający się w postaci osadu dobrze sączącego się, tj. jako getyt, jarosyt lub hematyt. Regulując pH do wartości około 6,2–6,8 wydzielano mieszaninę kobaltu i niklu. W środowisku obojętnym, przy pH około 7,1 otrzymywano jednowodny siarczan(VI) magnezu w procesie wysokotemperaturowej krystalizacji.

Skuteczną metodą stosowaną do wydzielenia metali z roztworów po ługowaniu jest ekstrakcja. Możliwość skutecznego rozdzielania wybranej pary metali występuje wówczas, gdy odpowiadające im wartości pH połowicznej ekstrakcji różnią się co najmniej o jedną jednostkę. Z tego powodu do rozdzielania jonów kobaltu(II) od niklu(II) skutecznymi są m.in. kwasy fosforoorganiczne. W praktyce przemysłowej stosuje się związki m.in., takie jak: diestry kwasu fosforowego, monoestry kwasów alkilofosforowych, kwasy dialkilofosfinowe.

Ekstrakcja Co i Ni z roztworów siarczanowych

Proces ekstrakcji Co i Ni realizuje się najczęściej z roztworów siarczanowych w środowisku kwaśnym, przy pH od 4 do 6 za pomocą Cyanex 272 {kwas di(2,4,4-trimetylo-pentyl)fosfinowy} oraz PIA-8 {kwas di(2-etyloheksylo)fosfinowy}. Są to odczynniki umożliwiające dobrą selektywność rozdziału kobaltu od niklu. Jeśli rozcieńczalniki alifatyczne zastąpi się aromatycznymi, to współczynniki rozdziału Co/Ni wzrastają. Na wzrost selektyw-

ności ekstrakcji korzystny wpływ ma temperatura [6]. Przy ekstrakcji kobaltu(II) za pomocą Cyanex 272 obserwuje się, że ze wzrostem stężenia kobaltu w fazie organicznej następuje wzrost lepkości tej fazy, a to powoduje obniżenie szybkości ekstrakcji i współczynników wymiany masy. Ten niekorzystny wpływ lepkości fazy organicznej można obniżyć poprzez częściową neutralizację kwasowego ekstrahenta organicznego za pomocą roztworu wodorotlenku sodu lub amoniakiem. Sole sodowe kwasów fosforoorganicznych (m.in. Cyanex 272) są dobrze rozpuszczalne w rozcieńczalnikach węglowodorowych i dlatego skutecznie ekstrahują Co(II) z roztworów siarczanowych. Wykazano, że mieszanina soli sodowych dwóch różnych kwasów wykazuje efekt synergetyczny, co wpływa korzystnie na wydajność ekstrakcji.

Z uzyskanego roztworu zawierającego kobalt odzyskuje się metal w procesie elektrolizy. Natomiast z rafinatu zawierającego nikiel należy go ekstrahować za pomocą ekstrahenta hydroksyoksymowego np. LIX 64N w co najmniej trzech stopniach. Uzyskany reekstrakt kieruje się do elektrolizy niklu [23]. Jeżeli w roztworach siarczanowych kobaltu i niklu zawarte są pewne ilości magnezu i wapnia, to podczas ekstrakcji za pomocą Cyanex 272 podlegają one współekstrakcji do fazy organicznej.

Reekstrakcja Co(II) i Ni(II) wyczerpanymi elektrolitami powoduje wytrącanie się dość trudno rozpuszczalnego siarczanu(VI) wapnia i zanieczyszczenie tych elektrolitów wapniem i magnezem. Można temu zapobiec stosując kwas 2-metylo-2-etyloheptanowy (Versatic 10) jako ekstrahent w kolektywnej ekstrakcji kobaltu i niklu w roztworach siarczanowych w środowisku zbliżonym do obojętnego (pH ok. 6,5) [24]. Ten sam zespół badaczy proponuje, by ekstrakcyjny rozdział Co(II) od Ni(II) i Mg z roztworów siarczanowych wykonać za pomocą dwóch ekstrahentów: Cyanex 272 a następnie Cyanex 302 {kwas di(2,4,2-trimetylo-pentylotiofosfinowy)}.

Ekstrakcja Co i Ni z roztworów chlorkowych

W roztworach chlorkowych Ni(II) w odróżnieniu od Co(II) nie tworzy kompleksów anionowych. Dlatego ze stężonych roztworów chlorkowych możliwa jest selektywna ekstrakcja anionów $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ za pomocą np. amin lub czwartorzędowych soli amoniowych. Wydajność ekstrakcji jest największa dla amin trzeciorzędowych. Ekstrakcja Co(II) aminami jest najefektywniejsza w 8–10 molowym kwasie solnym, uzyskuje się wówczas współczynnik separacji Co/Ni równy nawet około 10 000 [6]. Reekstrakcję kobaltu wykonuje się za pomocą wody.

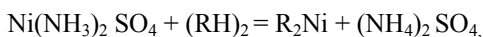
Ekstrakcja Co i Ni z roztworów amoniakalnych

Z roztworów amoniakalnych, które wykazują właściwości buforowe (o pH ok. 9–10) z dobrym skutkiem można zastosować aromatyczne hydroksyoksymy [8]. Nikiel(II) ekstrahuje się najefektywniej przy pH ok. 9,5. Natomiast Co(II) szybko utlenia się w fazie organicznej do Co(III) i tworzy kompleksy o dużej trwałości z hydroksyoksymami. Ta właściwość umożliwia bezpośrednią reekstrakcję kobaltu za pomocą roztworów kwasów. W roztworach wodnych Co(III) występuje w postaci nieekstrahowanych kompleksów za pomocą

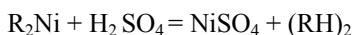
hydroksyoksymów. Ta właściwość kobaltu powoduje, że z roztworów zawierających Zn, Ni i Co korzystnie jest, przed ekstrakcją Co(II) i Ni(II), utlenić kobalt(II) do kobaltu(III), który wraz z cynkiem pozostaje w rafinacie [23]. Przeróbka takiego rafinatu polega na redukcji Co(III) metalicznym kobaltem w atmosferze azotu, a następnie ekstrakcji Co(II) za pomocą β -diketonu. Z jonami Co(II) współekstrahują się jony Zn(II). Metale, takie jak: Co(II) i Zn(II) reekstrahuje się przy pH około 3 kwasem siarkowym(VI), a reekstrakt oczyszcza się od cynku przez ekstrakcję roztworem kwasu di(2-etyloheksylo)fosforowym {D2EHPA} [23].

Elektrowydziałanie niklu

Po ekstrakcji niklu z roztworów amoniakalnych, np. za pomocą LIX:



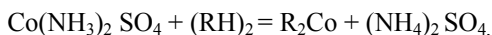
a następnie jego reekstracji za pomocą kwasu siarkowego(VI) zgodnie z reakcją:



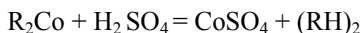
powstały roztwór siarczanu(VI) niklu (tzw. katolit) poddawany jest elektrolizie (jeżeli stężenie niklu wynosi co najmniej 70 g/dm³). Ekstrakcję prowadzi się w obecności kwasu bornego i siarczanu(VI) sodu, w temperaturze około 62°C. Anolit zawiera 40 g/dm³ kwasu siarkowego(VI), jego gęstość prądowa wynosi 180 A/m², napięcie 3,4 V a wydajność prądowa 91–96%. Proces elektrolizy zachodzi w środowisku kwaśnym, przy pH 3–3,5 i ciągłej kontroli tego parametru na katodach niklowych umieszczonych w workach z włókniny. Anody są wykonane z czystego ołowiu. Jeżeli zachodzą zaburzenia pH reguluje się ten parametr za pomocą węgla sodu.

Elektrowydziałanie kobaltu

Po ekstrakcji kobaltu za pomocą Cyanex 272:



a następnie jego reekstracji za pomocą kwasu siarkowego(VI):



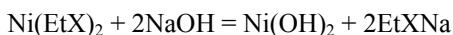
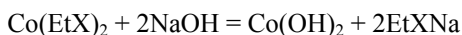
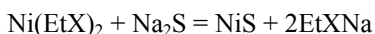
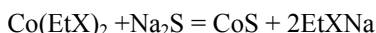
powstaje roztwór siarczanu kobaltu. Stężenie kobaltu powinno być co najmniej 60 g/dm³, natomiast takie metale, jak: miedź, nikiel, cynk czy żelazo i magnez powinny występować w elektrolizowanym roztworze w śladowych ilościach. Elektroliza kobaltu wymaga zasto-

sowania katod umieszczonych w przegrodach o specjalnej konstrukcji. Temperatura roztworu powinna wynosić 60°C. Proces zachodzi w środowisku mocno kwaśnym o pH 2,8–3,0 i parametr ten wymaga automatycznej kontroli. Ewentualna korekta pH jest wykonywana za pomocą roztworu węglań sodu. Przy gęstości prądowej 200 A/m² z roztworu o ww. stężeniu uzyskiwano kobalt wysokiej jakości, przy wydajności prądowej procesu katodowego około 99% [8].

Procesowi elektrolizy mogą podlegać roztwory, w których stężenie metali osiąga odpowiednie wartości warunkujące ekonomiczną opłacalność wykonania procesu oraz odpowiednio wysoką jakość otrzymywanego produktu.

W przypadku gdy stężenia metali po ługowaniu są zbyt niskie [3, 6, 20, 21, 23], do ich wydzielenia z roztworów, poza ekstrakcją, stosuje się metody wymiany jonowej np. na jonitach lub metodę flotacji jonowej albo flotacji osadów I-go lub II-go rodzaju [19]. Do rozdziału jonów metali o dużym podobieństwie właściwości chemicznych, a do takich metali zalicza się m.in. kobalt i nikiel, zastosowano w pracy [19] alkilowe ksantogeniany zawierające do 6 atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym. Za pomocą heksyloвого ksantogenianu potasu (lub sodu) można odflotować w środowisku słabo alkalicznym (pH ok. 8) po 5 minutach flotacji kobalt z uzyskiem około 94%, przy jego 120-krotnym skoncentrowaniu. Równocześnie do produktu przechodzi nikiel z uzyskiem około 18%, skoncentrowany dwukrotnie. Produkt z flotacji o podwyższonej zawartości kobaltu i obniżonej zawartości niklu można rozdzielić za pomocą chemicznej reakcji z rozpuszczalnym siarczkiem, a zregenerowany ksantogenian zawrócić z ponownej flotacji. W tym celu produkt kobaltowo-niklowy należy poddać działaniu siarczku sodu (lub amonu) lub wodorotlenku sodu (lub potasu) [19, 25].

Zachodzące reakcje np. z użyciem etylowego ksantogenianu sodu (EtXNa) podają-równania:



Proces regeneracji ksantogenianu jest oceniany na około 80% lub więcej, pod warunkiem wykonania reakcji w temperaturze podwyższonej do około 313K i przy użyciu siarczku amonu (lub sodu) dwukrotnie przekraczającym stechiometryczny stosunek [25].

W tak prowadzonym procesie ważne jest to, że stosowany reagent chemiczny jest regenerowany i może być ponownie zastosowany w technologii. Natomiast otrzymany produkt stanowi chemicznie czysty siarczek kobaltu i niklu lub wodorotlenek kobaltu lub niklu. Obie postacie chemiczne w/w metali są poszukiwanymi produktami.

3. Posumowanie

Metale otrzymuje się głównie ze złóż rud, które są coraz uboższe i w związku z tym zachodzi potrzeba poszukiwania innych źródeł ich pozyskiwania. Jedną z takich możliwości są obecne na dnie oceanów nodule polimetaliczne (konkrecje) [11]. Występują one na znacznych głębokościach nawet do 6000 metrów. W swoim składzie chemicznym (niestety bardzo zmiennym) zawierają szereg pierwiastków, które występują głównie jako tlenki lub wodorotlenki, rzadziej jako siarczki [12, 13, 15]. Zawartości pierwiastków, takich jak: żelazo, krzem, mangan, kobalt, nikiel, miedź oraz lantanowce nie są zbyt duże, ale większość z nich należy do bardzo poszukiwanych i niezbędnych dla rozwoju współczesnego przemysłu. Stąd duże zainteresowanie złożami konkrecji, w tym także w Polsce. Z uwagi na specyficzne warunki występowania konkrecji, stosunkowo niskie koncentracje pierwiastków metalicznych oraz utrudnienia związane z ich wydobyciem, należy liczyć się z wysokimi kosztami pozyskiwania form metalicznych. Najkorzystniejszym sposobem przeróbki tego typu surowca będzie metoda(-y) hydrometalurgiczne [4, 8]. Pewnym ułatwieniem w zastosowaniu tych metod jest właściwość polegająca na dość łatwym kruszeniu się konkrecji po usunięciu wilgoci. To umożliwi uwolnienie minerałów użytecznych od skały płonnej do uziarnienia koniecznego w procesach chemicznego ługowania. Dalsze operacje technologiczne powinny obejmować w zależności od stężenia wyługowanego metalu(-i) wykorzystanie znanych i sprawdzonych w szeregu przypadkach technologii chemicznych umożliwiających wydzielanie selektywne lub kolektywne odpowiednich form metali. W przypadku bardzo małych stężeń metalu(-i) w roztworze należy zastosować metody ich skoncentrowania (zateżenia), a w drugim etapie wykorzystać metody m.in. takie jak: ekstrakcja, elektrolyza czy wytrącanie.

U podstaw zainteresowań odzyskiem metali z konkrecji leży ekonomia procesu ich wydobycia, przeróbki mechanicznej i hydrometalurgicznej oraz wpływ na środowisko naturalne.

LITERATURA

- [1] *Anthony M.T., Flett D.S.*: Hydrometallurgy — an environmentally sustainable technology?. Hydrometallurgy'94 Chapman & Hall, 1994, pp. 13–26.
- [2] *Apostoluk W.*: Ekstrakcja rozpuszczalnikowa w technologii otrzymywania metali towarzyszących siarczko- wym rudom miedzi. X Seminarium „Hydrometalurgia metali towarzyszących. Współczesne technologie i wyzwania”, Lubin 29 czerwca 2005, s. 95–114.
- [3] *Charewicz W.*: Selektowna flotacja jonów. Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, nr 34, Monografie nr 10, Wrocław 1975.
- [4] *Chmielewski T., Charewicz W.*: Materiały III Międzynarodowej Konferencji Przeróbki Rud Metali Nieżelaz- nych ICNOP'96, Zakopane 3–5.06.1996, s. 99–112.
- [5] *Chmielewski T., Charewicz W.*: Systemy ługowania siarczków miedzi. VIII seminarium „Hydrometalurgia siarczkowych surowców miedzi” – Lubin 26 czerwca 2003.
- [6] *Cox M.*: Solvent Extraction in Hydrometallurgy w monografii: Solvent Extraction Principles and Practice, Ed., Marcel Dekker, Inc., 2004, chapter 11, pp. 455–505.
- [7] *Depowski S., Kotliński R., Ruhle E., Szamalek K.*: Surowce mineralne mórz i oceanów. Pod redakcją R. Kotliń- skiego i K. Szamałka, Wydawnictwo Naukowe Scholar, Warszawa 1998, s. 125–209.
- [8] *Duda L., Kołodziej B.*: Elektrowydzielanie metali towarzyszących. X Seminarium „Hydrometalurgia metali towarzyszących. Współczesne technologie i wyzwania”, Lubin 29 czerwca 2005, s. 75–93.

- [9] *Gala A., Sanak-Rydlewska S.*: Sorpcja jonów Pb^{2+} z roztworów wodnych na łupinach orzecha włoskiego, *Przemysł Chemiczny*, t. 89, nr 9, 2010, s. 1225–1229.
- [10] *Gol'man A.M.*: Ionnaja flotacija. Izd. Niedra. Moskwa 1982.
- [11] *Jędrysek M.O.*: Krótka historia działań w zakresie złóż rud metali na dnach oceanów w strefach kontrolowanych przez międzynarodową organizację dna morskiego: wybrane aspekty dotyczące prawa, możliwości eksploatacji i ochrony środowiska. *Dzieje górnictwa — element europejskiego dziedzictwa kultury*, 3 pod red. P. P. Zagożdżona i M. Madziarza, Wrocław 2010, s. 158–167.
- [12] *Jędrysek M.O.*: Polska w Działalności Międzynarodowej Organizacji Dna Morskiego ONZ: (wywiad). *Przeгляд Geologiczny*, vol. 55, nr 8, 2007, s. 619–622.
- [13] *Kotliński R.*: Eksploatacja bogactw mineralnych oceanów (wywiad). *Przeгляд Geologiczny*, vol. 55, nr 8, 2007, s. 625–627.
- [14] *Kotliński R., Mucha J., Wasilewska M.*: Problemy szacowania zasobów конкреcji polimetalicznych na Pacyfiku, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi PAN*, t. 24, z, 2/4, 2008, s. 257–267.
- [15] *Ledwell J.R., Montgomery E.T., Polzin K.L., St. Laurent L.C., Schmitt R.W., Toole J.M.*: Evidence for Enhanced Mixing over Rough Topography in the Abyssal Oceans. *Nature*, 403, 2007, pp. 179–182.
- [16] *Mizerski, W., Szamalek K.*: Geologia i surowce mineralne oceanów. Wydawnictwo PWN, Warszawa 2009.
- [17] *Pieńkowski A.*: Odkurzaczem po dnie. *Wiedza i Życie*, nr 10, 2000.
- [18] *Sanak-Rydlewska S.*: Enrichment of Oxidised Zinc-Lead Ores. *Archives of Metallurgy*, vol. 42, Issue 3, pp. 299–307.
- [19] *Sanak-Rydlewska S.*: Flotowalność niektórych jonów, osadów metali i inne fizykochemiczne metody wzbogacania. *Rozprawy. Monografie. AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 1998.*
- [20] *Sanak-Rydlewska S.*: Metody permeacyjne oczyszczania ścieków. Część I, *Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2005.*
- [21] *Sanak-Rydlewska S., Stachurski J.*: Odzysk niektórych pierwiastków metali metodami fizykochemicznymi z rozcieńczonych roztworów wodnych. *Zeszyty Naukowe AGH*, nr 1262, *Górnictwo*, z. 146, 1989, s. 23–32.
- [22] *Stachurski J., Sanak-Rydlewska S.*: Anwendung von Xanthogenaten zur flotativen Trennung eines sulfidisch-oxidischen Zink/Blei Gutes nach thermochemischer Vorbehandlung des Materials. *Archiwum Hutnictwa PAN*. vol. 30, nr 1, s. 107–117.
- [23] *Szymanowski J.*: *Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1993.
- [24] *Tsakiridis P.E., Agatzini S.L.*: Process for the Recovery of Cobalt and Nickel in the Presence of Magnesium and Calcium from Sulphate Solutions by Versatic 10 and Cyanex 272. *Minerals Eng.*, vol. 17, 2004, pp. 535–543.
- [25] *Voronin N. N.*: Izvlečenje nikielja i kobałta iz sul'fatnych rastvorov metodom flotacii gidrofobnych osadkov. *Izv. VUZ, Cvetnaja Metallurgija*, No. 1, 1984, pp. 44–49.
- [26] www.isa.org.jm/en/home
- [27] www.iom.gov.pl/IOM