

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

129 135

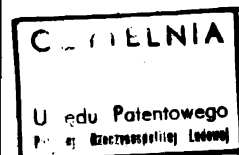
Patent dodatkowy
do patentu —

Zgłoszono: 81 06 09 (P. 231607)

Pierwszeństwo: —

Zgłoszenie ogłoszono: 82 12 20

Opis patentowy opublikowano: 1985 09 14



Int. Cl.³ C22B 15/08
//C01G 3/10
C22B 23/04
//C01G 53/10

Twórcy wynalazku: Janusz Wójtowicz, Zbigniew Szołomicki, Andrzej Madejski,
Leszek Gotfryd, Jerzy Godek

Uprawniony z patentu: Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice (Polska)

Sposób odzysku miedzi i niklu z roztworów kwaśnych, zwłaszcza z elektrolitów wycofywanych z elektorafinacji miedzi

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzysku miedzi i niklu w postaci oddzielnych produktów z roztworów kwaśnych zawierających kationy tych metali, zwłaszcza z elektrolitów wycofywanych z procesu elektorafinacji miedzi. Elektrolit używany w procesie elektorafinacji miedzi zawiera około 40–50 g/l miedzi oraz 150–200 g/l kwasu siarkowego. W procesie elektorafinacji do elektrolitu przechodzi nikiel oraz inne niepożądane składniki jak żelazo, arsen, antymon, cynk. Po przekroczeniu stężenia niektórych składników powyżej określonego poziomu, na przykład niklu powyżej 10 g/dm³, elektrolit wycofuje się z obiegu i wprowadza świeży, aby nie dopuścić do zanieczyszczenia miedzi katodowej tymi składnikami. Roztwory kwaśne zawierające nikiel i miedź powstają również w innych procesach produkcyjnych, na przykład przy trawieniu blach stopowych.

Znany i stosowany sposób odzysku miedzi i niklu z elektrolitu odpadowego polega na tym, że elektrolit ten w pierwszej fazie poddaje się odmiedziowaniu metodą elektrolizy przy zastosowaniu nierozpuszczalnych anod z ołowiu. Odmiedziowanie prowadzi do wydzielenia gąbki miedzi o niekwalifikowanej jakości, którą po przetopieniu poddaje się elektorafinacji. Roztwór po odmiedziowaniu, zawierający jeszcze resztki miedzi, nikiel oraz wszystkie zanieczyszczenia występujące w elektrolicie, zatęża się w wyparkach do osiągnięcia stężenia kwasu siarkowego około 1000 g/dm³, co powoduje wykrystalizowanie siarczanu niklu NiSO₄·H₂O wraz z resztkami soli miedzi, żelaza i innych zanieczyszczeń. Roztwór po odfiltrowaniu zawiera głównie kwas siarkowy zanieczyszczony związkami arsenu oraz związkami metali niecałkowicie usuniętymi w poprzednich operacjach.

Niedogodnościami tej metody są wysokie koszty energii elektrycznej, zużywanej w procesie odmiedziowania, duże zużycie energii cieplnej niezbędnej do odparowania, konieczność stosowania aparatury kwasoodpornej, a przede wszystkim niekwalifikowana jakość produktów finalnych, to jest gąbki miedzi i siarczanu niklu, wymagających dalszego uszlachetniania oraz praktycznie brak możliwości zagospodarowania roztworu odpadowego zawierającego głównie kwas siarkowy, ze względu na zawarte w nim zanieczyszczenia.

Inny sposób odzysku miedzi i niklu z roztworów kwaśnych, polega na ekstrakcyjnym wydzieleniu tych metali przy zastosowaniu ciekłych wymienników jonowych głównie hydroksyoksymów. Selektywna ekstrakcja miedzi zachodzi na przykład oksymem 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu rozpuszczonym w niemieszającym się z wodą rozpuszczalniku organicznym, np. frakcją ropy naftowej o temperaturze wrzenia powyżej 560 K. Miedź z roztworu organicznego przeprowadza się przez reekstrakcję roztworem kwasu siarkowego zawierającym 150–200 g H₂SO₄/dm³, do roztworu wodnego, z którego odzyskuje się ten metal przez elektrolizę. Wyczerpany

elektrolit zwraca się do ponownej reekstrakcji. Roztwór, z którego wyekstrahowano miedź, zawierający jeszcze nikiel alkalizuje się amoniakiem do uzyskania pH powyżej 6, po czym ekstrahuje się nikiel hydroksyoksymami, np. odczynnikiem o składzie nie różniącym się od odczynnika stosowanego do ekstrakcji miedzi. Roztwór organiczny zawierający wyekstrahowany nikiel poddaje się reekstrakcji roztworem kwasu siarkowego o stężeniu około 20–50 g/l. Nikiel z reekstraktu otrzymuje się metodą elektrolizy, a wyczerpany elektrolit niklowy zwraca się do ponownej reekstrakcji. Z roztworu wodnego po ekstrakcji niklu wydzielą się poprzez odparowanie siarczan amonu.

Niedogodnością tego sposobu jest konieczność wprowadzania dużych ilości amoniaku w celu zneutralizowania nadmiaru kwasu zawartego w roztworze oraz kwasu wywiązującego się w procesie ekstrakcji miedzi. W przypadku elektrolitu odpadowego zawierającego około 200 g/dm³ kwasu siarkowego oraz około 40 g/dm³ miedzi, zużycie amoniaku wynosi około 85 g/dm³ elektrolitu. Amoniak ten wiąże się w siarczan amonu, który wprawdzie może być zużyty jako nawóz sztuczny, jednak jest to produkt niechętnie stosowany w rolnictwie ze względu na niską zawartość azotu i powodowanie zakwaszenia gleby.

Sposób według wynalazku polega na tym, że kwaśny roztwór zawierający miedź i nikiel kontaktuje się z rozdrobnioną skałą zawierającą minerały magnezu i korzystnie niklu, to jest z serpentynitem i/lub magnezytem w wielostopniowym układzie przeciwprądowym, a pomiędzy stopniami tego kontaktowania jak i po jego zakończeniu ekstrahuje się miedź za pomocą związku lub mieszaniny związków organicznych zawierających grupy funkcyjne hydroksylowe i oksymowe. Ilość skały zawierającej minerały magnezu i korzystnie niklu, którą doprowadza się do kontaktu z kwaśnym roztworem zawierającym miedź i nikiel, dobiera się tak, aby roztwór kierowany do ekstrakcji miedzi miał pH=1÷3.

Roztwór wodny otrzymany po całkowitej ekstrakcji miedzi, zawierający siarczan magnezu, siarczan niklu oraz zanieczyszczenia pochodzące zarówno z roztworu początkowego jak i rozpuszczone przez trawienie skały zawierającej także takie składniki jak Fe₂O₃, Al₂O₃, Cr₂O₃, neutralizuje się do osiągnięcia pH roztworu 3÷4 w celu strącenia wodorotlenków metali z wyjątkiem niklu. Neutralizację prowadzi się za pomocą amoniaku bądź tlenku lub wodorotlenku magnezu lub wapnia. Korzystnie jest przy tym wprowadzić dodatek utleniacza w celu utlenienia żelaza. Strącone w wyniku neutralizacji wodorotlenki metali oddziela się od roztworu znanymi sposobami, na przykład przez filtrację lub dekantację.

Z oczyszczonego roztworu ekstrahuje się nikiel w kilku stopniach w układzie przeciwprądowym stosując, podobnie jak przy ekstrakcji miedzi, znane odczynniki organiczne. Ekstrakcję niklu prowadzi się stosując dodatek amoniaku w każdym stopniu ekstrakcji tak, aby pH roztworu nie było niższe od 6, z tym, że w miarę spadku stężenia niklu w roztworze wodnym w kolejnych stopniach ekstrakcji utrzymuje się pH stopniowo wzrastające do wartości 8,5. Roztwór wodny po wyekstrahowaniu z niego niklu, zawierający kationy magnezu i amonu oraz aniony siarczanowe zatęże się w wyparkach do wydzielania mieszaniny soli MgSO₄·7H₂O oraz Mg/NH₄/₂/SO₄/₂·6H₂O bądź soli jednowodnych. Natomiast z roztworów organicznych zawierających odpowiednio wyekstrahowaną miedź i wyekstrahowany nikiel metale te przez reekstrakcję przeprowadza się do roztworów, z których wydzielą się je znanymi sposobami, np., przez elektrolizę.

Sposób według wynalazku pozwala otrzymać obydwa metale w postaci produktów handlowych, a ponadto w przypadku użycia skały magnezowej zawierającej nikiel, np. serpentynitu, pozwala na uzyskanie większej ilości niklu od ilości tego metalu znajdującej się w produkcie wyjściowym. Jednocześnie sposób ten umożliwia wykorzystanie kwasu siarkowego zawartego w roztworze i wyprodukowanie mieszaniny siarczanu magnezu i siarczanu magnezowo-amonowego stanowiącej cenny nawóz sztuczny.

Przykład sposobu według wynalazku opisany jest w oparciu o schemat technologiczny przedstawiony na rysunku. Elektrolit odpadowy z elektorafinacji miedzi zawierający 43 g/dm³ Cu, 16,3 g/dm³ Ni, 5,76 g/dm³ As, 0,80 g/dm³ Fe, 0,28 g/dm³ Co, 0,24 g/dm³ Sb, 0,22 g/dm³ Zn wprowadza się do reaktora III w ilości 1 m³, gdzie kontaktuje się z osadem z reaktora II. W reaktorze III następuje częściowe zobojętnienie elektrolitu w czasie 1 godz. mieszania w temp. 365–373 K. Następnie elektrolit kieruje się do reaktora II gdzie po 1 godz. mieszania z serpentynitem z reaktora I w temp. 365–373 K elektrolit osiąga pH około 2. Tak przygotowany elektrolit poddaje się ekstrakcji za pomocą 20% roztworu oksymu aldehydu 2 hydroxy 5-nonylobenzoowego rozpuszczonego we frakcji ropy naftowej (pochodzącego z ekstrakcji resztkowej miedzi, a więc już nasyczonego miedzią do 2,4 g/dm³). W tym etapie elektrolit łączy się z roztworem po płukaniu serpentynitu wyprowadzanego z układu z reaktora III.

Po połączeniu obu roztworów stężenie miedzi wynosi 32 g/dm³, a pH ok. 2,0. Ekstrakcję prowadzi się dwustopniowo przy proporcji fazy organicznej do wodnej równej 3,5. W wyniku ekstrakcji stężenie miedzi spada do 8 g/dm³, a pH do 0,5. W fazie organicznej stężenie miedzi wzrasta z 2,4 g/dm³ do 9,14 g/dm³. Fazę reekstrahuje się elektrolitem o składzie 25 g/l Cu i 150 g/l H₂SO₄ przy proporcji fazy organicznej do wodnej zbliżonej do 1. Roztwór po wstępnej ekstrakcji miedzi poddaje się dalszej neutralizacji świeżym serpentynitem w roztworze I. W tym celu do reaktora I dodaje się 330 kg serpentynitu o zawartości ok. 19,8% Mg, 0,18% Ni i 39% SiO₂ i uziarnieniu - 2 mm. Po 1 godz. mieszania w temp. 360 K roztwór kierowany jest do całkowitego odmiedziowania ekstrakcyjnego natomiast serpentynit kolejno do reaktora II i III, po czym jako odpad płukany jest na filtry

z repulacją dwiema porcjami po 180 dm³ wody. Po płukaniu odpadowy serpentynit zawiera 4% Mg i 0,1% Ni. Roztwór z reaktora I o stężeniu miedzi 8,5 g/l i pH ok. 2,2 jest całkowicie odmiedziowany w procesie dwustopniowej ekstrakcji roztworem oksymu aldehydu 2-hydroksy 5-nonylobenzoesowego w proporcji fazy organicznej do wodnej równej 3,5.

Fazę organiczną częściowo nasyconą miedzią kieruje się do ekstrakcji wstępnej, natomiast z odmiedziowanego roztworu usuwa się zanieczyszczenia w reaktorze IV, gdzie dodaje się amoniaku w takiej ilości, aby pH mieściło się w granicach 3,2–3,6. Do reaktora dodaje się powietrze, by utlenić zawarte w roztworze żelazo (II) do żelaza (III), które usuwa się w postaci Fe(OH)₃. Łącznie z żelazem z roztworu usuwa się również As, Sb i Al. Zanieczyszczenia odfiltruje się, a roztwór kieruje się na ekstrakcję Ni.

Aby umożliwić ekstrakcję Ni do roztworu dodaje się amoniaku w takiej ilości, by zapewnić pH na poziomie 6,5. Nikiel ekstrahuje się dwustopniowo i przeciwnieprądowo 30% roztworem oksymu 2-hydroksy 5-nonylobenzofenonu w frakcji ropy naftowej. Proporcja fazy organicznej do wodnej wynosi 2. Fazę wodną po ekstrakcji zagęszcza się przez odparowanie i krystalizuje MgSO₄·7H₂O z Mg(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O w ilości 336 kg zawierającej 89,5 kg MgO i 13,5 kg NH₃. Fazę organiczną reekstrahuje się trójstopniowo tak, aby pH po reekstrakcji było wyższe od 2,5. Z takiego roztworu wydziela się nikiel drogą elektrolizy, po czym roztwór po elektrolizie zwraca się do ponownej reekstrakcji niklu z fazy organicznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzysku miedzi i niklu z roztworów kwaśnych, zwłaszcza z elektrolitów wycofywanych z elektorafinacji miedzi zawierających oprócz jonów miedzi i niklu wolny kwas siarkowy przy zastosowaniu selektywnej ekstrakcji jonowymiennnej roztworami organicznymi, przy czym w pierwszej kolejności ekstrahuje się miedź z roztworu wodnego o pH poniżej 3,0, a po podwyższeniu pH tego roztworu ekstrahuje się nikiel, po czym z roztworów organicznych po ekstrakcji reekstrahuje się oddzielnie miedź i nikiel roztworami kwasu siarkowego, z n a m i e n n y t y m, że kwaśny roztwór zawierający miedź i nikiel poddaje się kilkunastostopniowemu przeciwnieprądowemu kontaktowaniu z rozdrobnioną skałą zawierającą minerały magnezu i korzystnie niklu, a pomiędzy stopniami tego kontaktowania jak i po jego zakończeniu z roztworu ekstrahuje się miedź znanymi odczynnikami, przy czym ilość skały zawierającej minerały magnezu i korzystnie niklu, którą doprowadza się do kontaktu z kwaśnym roztworem zawierającym miedź i nikiel dobiera się tak, aby roztwór kierowany do ekstrakcji miedzi miał pH=1–3, a po ekstrakcji miedzi z roztworu wodnego usuwa się zanieczyszczenia, po czym roztwór ten zawierający nikiel i siarczan magnezu zobojętnia się amoniakiem do uzyskania pH=6–8,5 i ekstrahuje się nikiel znanymi odczynnikami, a następnie z roztworu, z którego wyekstrahowano nikiel wydziela się mieszaninę siarczanu magnezowego i siarczanu amonowo-magnezowego, natomiast z roztworów organicznych zawierających odpowiednio wyekstrahowaną miedź i wyekstrahowany nikiel metale te przez reekstrakcję przeprowadza się do roztworów, z których wydziela się je znanymi sposobami.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako skałę zawierającą minerały magnezu stosuje się serpentynit i/lub magnezyt surowy względnie wyprażony.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zanieczyszczenia z roztworu wodnego po ekstrakcji miedzi usuwa się przez wprowadzenie do tego roztworu, obok utleniacza, amoniaku, tlenu lub wodorotlenku magnezu lub wapnia, a po uzyskaniu pH=3,0÷4,5 oddziela się zawieszinę zanieczyszczeń od roztworu znanymi sposobami.

