



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.08.69 (P. 135 474)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.09.74

Opis patentowy opublikowano: 30.03.1977

MKP C01f 7/68

Int. Cl.² C01F 7/68

CZYTELNIJA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Józef Krochmal

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania czystego siarczanu niklawego z elektrolitu uzyskiwanego po elektrolitycznej rafinacji miedzi

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania czystego siarczanu niklawego z elektrolitu uzyskiwanego po elektrolitycznej rafinacji miedzi. Elektrolit ten zawiera zazwyczaj 30—50 g/l Cu, 15—20 g/l Ni oraz 135—220 g/l H_2SO_4 , przy czym zarówno miedź jak i nikiel występują w postaci siarczanów.

Dotychczas znane są dwa sposoby otrzymywania czystego siarczanu niklawego z elektrolitu po elektrolitycznej rafinacji miedzi. Początkowa faza produkcyjna pierwszego sposobu otrzymywania polega na poddaniu elektrolitu po elektrolitycznej rafinacji miedzi procesowi elektrolizy z anodami nierozpuszczalnymi, w wyniku czego zostaje usunięta miedź ze stężenia 50—55 g/l do wartości 5—10 g/l. Elektrolit po procesie elektrolizy zawiera do 30g/l Ni oraz 300—400 g/l H_2SO_4 , przy czym nikiel i miedź znajdują się w postaci siarczanów. Następnie elektrolit jest zagęszczany przez odparowanie wody do wartości, w której następuje krystalizacja siarczanu niklawego. Zagęszczanie prowadzi się zazwyczaj w dwu stadiach, a mianowicie w wyparkach otwartych po których prowadzi się proces krystalizacji siarczanu niklawego, po czym ługi pokrystalizacyjne zagęszcza się w wyparkach próżniowych i z kolei również przekazuje do krystalizacji. W ten sposób otrzymuje się surowy siarczan niklawy. We właściwej fazie produkcyjnej pierwszego sposobu otrzymywania dla uzyskania czystego siarczanu niklawego o własnościach

2

odpowiadających normie PN-55/C-80076 surowy siarczan niklawy ponownie rozpuszcza się w gorącej wodzie, a następnie z otrzymanego roztworu wydziela się miedź oraz neutralizuje kwas siarkowy. Do usuwania miedzi stosowana jest metoda cementacji za pomocą metalicznego proszku niklu, która trwa zazwyczaj kilka godzin. Następnie po odsączeniu wydzielonej miedzi cementacyjnej neutralizuje się kwas siarkowy. Do tego celu używany jest tlenek wapnia, który powoduje powstawanie trudno rozpuszczalnego siarczanu wapnia. Usuwanie siarczanu wapnia przeprowadza się drogą filtracji. Otrzymany roztwór siarczanu niklawego, wolny od kwasu siarkowego i miedzi, przez odparowanie wody zagęszcza się do stężenia w którym następuje krystalizacja czystego siarczanu niklawego.

Początkowa faza produkcyjna drugiego sposobu otrzymywania polega na poddaniu elektrolitu po elektrolitycznej rafinacji miedzi zagęszczaniu przez odparowanie wody, a następnie frakcjonowanej krystalizacji, w wyniku której uzyskuje się najpierw kryształy siarczanu miedzi, a po dalszym zagęszczeniu przez odparowanie ługów pokrystalizacyjnych i kolejnej krystalizacji uzyskuje się kryształy siarczanu niklawego. Ługi pokrystalizacyjne w dalszym ciągu zagęszcza się w wyparkach próżniowych i przekazuje do krystalizacji w krystalizatorach. W wyniku powyższych czynności otrzymuje się surowy siarczan niklawy, który za-

nieczyszczony jest siarczanem miedziowym i kwasem siarkowym. Właściwa faza produkcyjna drugiego sposobu otrzymywania czystego siarczanu niklawego jest identyczna z powyżej opisaną właściwą fazą produkcyjną pierwszego sposobu otrzymywania.

Zasadnicze wady obu znanych sposobów otrzymywania czystego siarczanu niklawego to konieczność przeprowadzenia kilkunastu operacji technologicznych, przy czym sposoby te dają znaczne straty cennego pierwiastka jakim jest nikiel. Uzysk niklu wynosi zaledwie 70–80% w stosunku do wartości wyjściowej. Dalszą wadą jest to, że proces cementacji trwa zazwyczaj kilka godzin, zaś powstały w wyniku neutralizacji siarczan wapnia jest trudno odsączalny i stanowi zbędny balast technologiczny. Ponadto omawiane sposoby wymagają poważnej rozbudowy zakładu produkcyjnego, wyposażenia go w szereg urządzeń produkcyjnych niezbędnych do prowadzenia procesu. Jeszcze jedną dodatkową wadą jest konieczność stosowania metalicznego proszku niklu do cementacji miedzi.

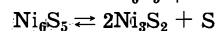
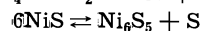
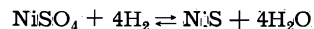
Celem wynalazku jest wyeliminowanie wszystkich wad i niedogodności znanych sposobów otrzymywania czystego siarczanu niklawego, zaś zadaniem wynalazku jest opracowanie sposobu umożliwiającego osiągnięcie tego celu.

Cel ten został osiągnięty przez działanie na elektrolit po elektrolitycznej rafinacji miedzi aktywnym siarczkiem niklawym dodawanym z 20–40 procentowym nadmiarem w stosunku do stechiometrycznej ilości kwasu siarkowego i miedzi zawartych w tym elektrolicie, oraz prowadzenie procesu neutralizacji kwasu i odmiedziowania w temperaturze 330–380°C. Stosowany w tym sposobie siarczek niklawy otrzymano na drodze prażenia czystego względnie zanieczyszczonego siarczanu niklawego w temperaturze 500–690°K oraz następnego redukowania w temperaturze 690–800°K za pomocą gazowego wodoru, względnie dowolnego gazu palnego zawierającego wodór i tlenek węgla lub węglowodory, jak np. gaz koksowniczy, spalane go z niedomiarem powietrza stosując współczynnik nadmiaru powietrza $\lambda = 0,7–0,9$.

Zasadniczą korzyścią techniczną wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku to wyeliminowanie wszystkich wad i niedogodności dotychczas znanych sposobów otrzymywania czystego siarczanu niklawego, przy równoczesnym bardzo znacznym uproszczeniu technologii sposobu otrzymywania. Dalszą korzyścią techniczną jest zmniejszenie o około 50% czasu trwania procesu oraz zmniejszenie o około 20% strat niklu.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania. Uprzednio przygotowuje się aktywny siarczek niklawy w następujący sposób. 200 kg czystego względnie zanieczyszczonego siarczanu niklawego ładuje się do pracującego sposobem ciągłym obrotowego pieca bębnowego, w którym poddaje się odwadnianiu przez prażenie w temperaturze 650°K. W wyniku prażenia następuje proces usunięcia wody krystalicznej zgodnie z reakcją $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiSO}_4$. Powstały bezwodny siarczan niklawy redukuje się za pomocą gazowego

wodoru, względnie dowolnego gazu palnego zawierającego wodór i tlenek węgla lub węglowodory, jak np. gazu koksowniczego, spalane go z niedomiarem powietrza w celu otrzymania atmosfery redukcyjnej. Współczynnik nadmiaru powietrza podczas procesu redukcji winien wynosić $\lambda = 0,7–0,9$. Proces redukcji prowadzi się w temperaturze 690–800°K. Redukcja siarczanu niklawego przebiega zgodnie z równaniem.



W wyniku podanych operacji otrzymuje się 96 kg aktywnego siarczku niklawego, który jest mieszaniną siarczków niklawych o dużym stopniu rozdrobnienia, nadzwyczaj rozwinętej powierzchni, oraz odznaczających się bardzo łatwą rozpuszczalnością w kwasach, zwłaszcza siarkowym o różnych stopniach stężenia. Otrzymany aktywny siarczek niklawy odznacza się 10^5 razy większą aktywnością elektrochemiczną w stosunku do powszechnie stosowanego aktywnego proszku niklu. Dodatkową cechą aktywnego siarczku niklawego jest jego zdolność do wydzielania metali, zwłaszcza metali należących do analitycznej grupy siarkowodorowej, jak np. miedź, antymon, ołów i bizmut, z roztworów ich soli. Następnie czysty siarczan niklawy z elektrolitu po elektrolitycznej rafinacji miedzi otrzymuje się w następujący sposób. Do 100 litrów elektrolitu po elektrolitycznej rafinacji miedzi, zawierającego 200 g/l kwasu siarkowego, 20 g/l miedzi i 20 g/l niklu, dodaje się 59,94 kg aktywnego siarczku niklawego i całość miesza w temperaturze 360°K. Nikiel zawarty w aktywnym siarczku niklawym rozpuszcza się w kwasie siarkowym powodując tym samym jego neutralizację, w wyniku czego powstaje siarczan niklawy w roztworze. Ponadto aktywny siarczek niklawy wydziela miedź, w miejsce której do roztworu przechodzą jony niklu. Tym samym neutralizacja kwasu siarkowego i wydzielanie miedzi prowadzi do podwyższenia stężenia niklu w roztworze kosztem aktywnego siarczku niklawego. Czas neutralizacji i wydzielania miedzi jest krótki i wynosi około 1 godziny.

W rezultacie uzyskuje się nasycony roztwór siarczanu niklawego wolny od kwasu siarkowego i miedzi, w którym zawarte jest 65,2 kg czystego siarczanu niklawego. Następnie osad siarczku miedzi oraz nadmiar wprowadzonego siarczku niklawego oddziela się od elektrolitu na drodze dekantacji lub filtracji. Klarowny roztwór siarczanu niklawego po neutralizacji kwasu siarkowego i wydzielaniu miedzi poddawany jest zagęszczeniu przez odparowanie nadmiaru wody aż do stanu nasycenia względem NiSO_4 . Z nasyconego roztworu na drodze krystalizacji wydziela się czysty siarczan niklawy o właściwościach odpowiadających normie PN-55/C-80076. Osad siarczku miedzi zawierający nadmiar siarczku niklu może być powtórnie użyty w procesie neutralizacji nowych partii elektrolitu. Kryształy siarczanu niklu po procesie krystalizacji oddzielane są od ługów pokryształacyjnych jednym ze znanych sposobów, np. przez odwirowanie w wirówkach. Straty niklu w podanym procesie nie przekraczają 1%.

Ze względu na to, że skład elektrolitu po elektrolitycznej rafinacji miedzi może ulegać wahaniom odnośnie zawartości kwasu siarkowego i miedzi, ilość dodawanego siarczku nikłowego oblicza się stosując następujące współczynniki przeliczeniowe, a mianowicie 1 kg aktywnego siarczku neutralizuje 0,6 kg kwasu siarkowego oraz wydziela 0,3 kg miedzi, przy czym w tym samym czasie stężenie NiSO_4 w roztworze wzrasta o 1,8 kg. Powyższy proces przebiega zgodnie z następującą reakcją, która stanowi podstawę do przeliczeń, $2\text{Ni}_3\text{S}_2 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{CuSO}_4 \rightarrow 12\text{NiSO}_4 + 5\text{CuS} + 5\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2$ Uwzględniając podane współczynniki przeliczenio-

we, siarczek nikłowy dodaje się w nadmiarze 20—40 procentowym.

Zastrzeżenie patentowe

- 5 Sposób otrzymywania czystego siarczanu nikłowego z elektrolitu uzyskiwanego po elektrolitycznej rafinacji miedzi, **znamienny tym**, że na elektrolit po elektrolitycznej rafinacji miedzi działa się aktywnym siarczkiem nikłowym dodawanym z 10 20—40 procentowym nadmiarem w stosunku do stechiometrycznej ilości kwasu siarkowego i miedzi zawartych w tym elektrolicie, a proces neutralizacji kwasu i odmiedziowania prowadzi się w temperaturze 330—380°K.

