



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.03.75 (P. 179177)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.10.76

Opis patentowy opublikowano: 16.07.1979

CZYTELNIJA

Urzędu Patentowego
ul. ...

Int. Cl.² C01G 53/06
C01G 53/04

Twórcy wynalazku: Michał Kurtys, Ryszard Sojka, Kazimierz Skolimowski, Zbigniew Szyniec, Edmund Bonarek, Jerzy Włodyka, Władysław Sołtyszewski, Leszek Olewiński, Irena Maciejewska

Uprawniony z patentu: Kombinat Górniczo-Hutniczy Miedzi, Lubin (Polska)

Sposób wytwarzania tlenku niklawego, zwłaszcza z odpadowego elektrolitu po elektrolitycznej rafinacji miedzi

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tlenku niklawego, zwłaszcza z odpadowego elektrolitu po elektrolitycznej rafinacji miedzi.

Odpadowy elektrolit zawiera związki miedzi, żelaza, niklu, kobaltu i innych metali w mniejszych ilościach.

Przykładowy skład elektrolitu odpadowego jest następujący: Cu 35—45 g/l, H₂SO₄ 120—160 g/l, Ni — około 8 g/l. Z elektrolitu odzyskuje się miedź zazwyczaj przez zastosowanie elektrolizy przy użyciu nierozpuszczalnych anod ołowionych, a otrzymany roztwór kwasu siarkowego z pozostałymi zanieczyszczeniami, do których należy przede wszystkim nikiel, wykorzystywany jest do odzysku tego pierwiastka w różnej postaci w zależności od potrzeb i zastosowanej metody odzysku.

Przykładowy skład chemiczny elektrolitu odpadowego po odmiedziowaniu jest następujący: Cu — max. 0,5 g/l, Ni — około 9 g/l, H₂SO₄ 120—160 g/l.

Elektrolit ten w celu oddzielenia kwasu siarkowego od związków niklu poddawany jest procesowi zateżania w wyparkach, a po uzyskaniu stężenia kwasu siarkowego powyżej 25 % ciężarowych w roztworze, ochładzany co powoduje wytrącenie uwodnionych soli niklu w postaci tzw. surowego siarczanu niklawego. Przykładowy skład tego półproduktu jest następujący, w procentach ciężarowych: Cu 2—4 %, Ni 23—25 %, Fe 0,5—1,8 %, H₂SO₄ 7—9 %.

Ze względu na zawarte w tym półprodukcie zanieczyszczenia w takiej postaci nie znajduje on żadnego zastosowania i wymaga dalszej obróbki. W celu uzyskania produktu zawierającego nikiel o wartości handlowej stosu-

2

je się wiele metod prowadzących do otrzymania różnego rodzaju produktów, jak na przykład:

— zastosowanie szeregu operacji chemicznego usuwania zanieczyszczeń, tak aby w końcowej fazie uzyskać elektrolit, z którego na drodze elektrolitycznej uzyskuje się metaliczny nikiel w postaci katod.

— zastosowanie takich sposobów przeróbki i oczyszczania, które w końcowej fazie, pozwalają uzyskać czysty siarczan niklawy do celów galwanizerskich.

— zastosowanie chemicznego oczyszczania związków surowego siarczanu niklawego, tak daleko, aby jako produkt ostateczny otrzymać technicznie czysty tlenek niklawy, który może posiadać uniwersalne zastosowanie.

Najpowszechniej dotychczas stosowany jest następujący sposób pełnego oczyszczania surowego siarczanu niklawego w celu otrzymania technicznego tlenku niklawego:

Surowy siarczan niklawy rozpuszcza się w wodzie i oddziela części rozpuszczalne od nierozpuszczalnych. Otrzymany roztwór neutralizuje się mlekiem wapiennym, po czym roztwór odsącza się dla oddzielenia siarczanu wapnia. Następnie z roztworu wytrąca się żelazo przez hydroлизę, po uprzednim utlenieniu żelaza dwuwartościowego, np. przez zastosowanie podchlorynu sodowego. Wydzielony z roztworu wodorotlenek żelazowy oddziela się od roztworu siarczanu niklawego przez filtrację, a z roztworu eliminuje resztki miedzi przy pomocy węglanu sodu lub siarczku sodu i ponownie poddaje filtracji. Kolejno przystępuje się do oczyszczenia roztworu od kobaltu przez kolejne potraktowanie podchlorynem sodu z zastosowaniem odpowiednich warunków temperaturo-

wych i kwasowości. Po wytrąceniu osadu kobaltowego i oddzieleniu go od roztworu, z roztworu przy pomocy węglanu sodu wytrąca się zasadowy siarczan nikławy, który po odsączeniu i kilkakrotnym przemyciu poddawany jest prażeniu w celu otrzymania tlenku nikłowego.

Otrzymany spiek tlenku nikłowego wymaga jeszcze zmielenia oraz dodatkowego kilkakrotnego przemycia w celu wydzielenia części rozpuszczalnych w wodzie i po wysuszeniu stanowi gotowy produkt handlowy w postaci technicznie czystego siarczanu nikłowego. Technologia ta jest uciążliwa, wymagająca wielu operacji, niebezpieczna dla zdrowia ludzkiego — ze względu na wydzielanie się w postaci gazowej chloru, siarkowodoru i dwutlenku siarki, oraz mało wydajna. Straty niklu w odprowadzanych kekach i osadach sięgają 70 % ciężarowych niklu zawartego w surowym siarczanie nikłowym.

Sposób według wynalazku polega na rozpuszczeniu surowego siarczanu nikłowego w wodzie, tak aby uzyskać roztwór zawierający około 70 g Ni/l roztworu i maksimum 20—30 g wolnego H_2SO_4 w litrze roztworu. Z uzyskanego roztworu w temperaturze minimum 85°C usuwa się miedź przy pomocy krystalicznego tiosiarczanu sodu w ilości 2—10 kg na 1 kg miedzi zawartej w roztworze, aż do zaniku reakcji na jon żelazowy i miedziowy. Miedź wytrąca się z roztworu w postaci nierozpuszczalnego siarczku miedziowego, przy czym w tych warunkach nikiel nie reaguje w ogóle z tiosiarczanem i w całości pozostaje w roztworze. Ilość uzyskanego osadu siarczku miedziowego jest niewielka i bardzo łatwo oddziela się od roztworu, dzięki czemu straty niklu w osadzie nie przekraczają 5 % ciężarowych. Roztwór po oddzieleniu od osadu miedziowego zadaje się węglanem sodu do zubożenia w celu wydzielenia węglanu nikłowego, który następnie po przemyciu i wyprażeniu stanowi gotowy produkt, mający zastosowanie w produkcji stali niklowych. Orientacyjny skład chemiczny w procentach ciężarowych otrzymanego produktu jest następujący: NiO 80—85 %, H_2O , 0,25 %, CuO 0,3—0,5 %, SO_3 max. 0,3 %, FeO reszta.

Przykład wykonania. 290 kg surowego siarczanu nikłowego o składzie Cu 1,5 %, Ni 23,8 %, Fe 1,2 %, H_2SO_4 8,35 % rozpuszcza się w wodzie tak, aby uzyskać 1000 l roztworu. Surowy siarczan nikławy ładuje się porcjami do zbiornika zawierającego 700 l wody w temperaturze 90°C przy ciągłym mieszaniu roztworu w czasie 30 min. Po załadowaniu całej porcji surowego siarczanu

nikłowego uzupełnia się roztwór do 1000 l przy ciągłym mieszaniu i ogrzewaniu aby utrzymał temperaturę powyżej 80°C. Po dalszym 10-minutowym mieszaniu przystępuje się do oczyszczenia roztworu od miedzi. W tym celu do tego samego zbiornika w czasie 20 minut stopniowo, przy ciągłym mieszaniu dodaje się 8 kg tiosiarczanu sodu. Po zakończeniu dozowania tiosiarczanu sodowego i oczekaniu 10 minut przy wyłączonym mieszaniu pobiera się próbkę roztworu w celu określenia występowania jonów Cu według znanych metod. Kontrola wykazała brak obecności jonów Cu, co trwało 30 minut i było czasem wystarczającym do odstania osadu; roztwór zlewano i dla dokładnego oczyszczenia od zawiesiny prze-filtrowano na prasie filtracyjnej wlewając do następnego reaktora, gdzie roztwór przy ciągłym mieszaniu został zadany węglanem sodu aż do całkowitego zubożenia w ilości 32 kg.

W wyniku uzyskano osad zasadowego węglanu nikłowego, który po przemyciu i wyprażeniu w temperaturze 1100°C stanowił gotowy produkt w ilości 101,9 kg o następującym składzie: 83,0 % NiO, 0,24 % H_2O , 0,38 % CuO, 0,24 % SO_3 , 6,01 % FeO oraz niewielkie ilości kobaltu i innych zanieczyszczeń. Straty niklu w osadzie z oczyszczenia roztworu od miedzi wyniosły 4,8 %. Ilość osadu wynosiła 66,00 kg, a zawartość w nim niklu — 0,5 % ciężarowy.

Uzyskany produkt przydatny jest szczególnie do wyrobu stali stopowych o wysokiej zawartości niklu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania tlenku nikłowego, zwłaszcza z odpadowego elektrolitu po elektrolitycznej rafinacji miedzi polegający na wstępnym odmiedziowaniu elektrolitu, wydzieleniu surowego siarczanu nikłowego zawierającego w procentach ciężarowych 15—20 % Ni, 0,6—2,2 % Cu, 1,8—3,1 % Fe, 5—20 % H_2SO_4 , **znamienny tym**, że powstały roztwór podgrzewa się do temperatury nie niższej od 85°C i energicznie mieszając dodaje się stały krystaliczny tiosiarczan sodu w ilości 2,0—10,0 kg na 1 kg miedzi zawartej w roztworze dla końcowego wytrącenia miedzi a następnie odsąca powstały osad, natomiast roztwór zadaje się węglanem sodu do całkowitego zubożenia i uzyskany węglan nikławy poddaje się w znany sposób prażeniu i płukaniu uzyskując techniczny tlenek nikławy.