



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 60245
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti- ja rekisterihallitus 10.12.1991
Patent meddelat

(51) Kv.Ik.³/Int.Cl.³ C 25 C 1/08

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning	760327
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	11.02.76
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	11.02.76
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	13.08.76
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.08.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	12.02.75
Kanada(CA) 219948	

(71) Inco Limited, Toronto-Dominion Centre, Toronto, Ontario, Kanada(CA)

(72) Gyula John Borbely, Copper Cliff, Ontario, Alexander Illis, Mississauga,
Ontario, Bernardus Jacobus Brandt, Port Colborne, Ontario, Kanada(CA)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Nikkelielektrolyyttien puhdistaminen - Renande av nickelelektrolyter

Keksinnön kohteena on menetelmä erittäin puhtaan nikkelin valmistuksessa käytettävän nikkeliä sisältävän elektrolyytin puhdistamiseksi sähkökemiallisella menetelmällä.

CA-patenttijulkaisussa 440 659 on selitetty menetelmä, jonka mukaan arseniikki, lyijy ja koboltti poistetaan epäpuhtaasta nikkelin sähköraffinointi-elektrolyytistä hapettamalla nämä epäpuhtaudet kloorikaasun avulla ja saostamalla hapettuneet epäpuhtaudet säädetyn pH-arvon vallitessa.

JP-patenttijulkaisussa 31-4904 on myös ehdotettu ainoastaan kloridia tai kloridia ja sulfaattia sisältävässä nikkelielektrolyytissä olevan koboltin poistamista elektrolyyttisesti hapettamalla koboltti liukenemattoman anodin luona kehittyvän kloorikaasun avulla ja tämän jälkeen saostamalla runsaasti kobolttia sisältävä saostuma säädetyn pH-arvon ollessa alueella 3,5-6,5, lämpötilassa 50°C ja käyttämällä katodivirran tiheyttä 1 A/dm². Tätä menetelmää sovellettaessa on lisättävä huomattavat määrät alkalia, esim. nikkelikarbonaattia, nikkelihydroksidia, natriumkarbonaattia, natriumhydroksidia tai ammoniakkaa pH:n pitämiseksi halutulla alueella, ja nikkeliä menetetään sen saostuessa katodina.

Keksintö esittää puhdistusmenetelmän, jossa tarvittava alkalilisäys on pieni, ja jossa vältetään nikkelin sähkösaostumiselta katodille. Menetelmää voidaan soveltaa raudan, arsenikin ja lyijyn samoin kuin koboltin poistamiseen.

Keksinnön mukaan elektrolysoidaan riittävän kauan erittäin puhtaan nikkelin valmistuksessa käytettävää nikkelipitoista vesielektrolyyttiä, joka ei oleellisesti sisällä kuparia, mutta joka epäpuhtautena sisältää yhtä tai useampaa alkuaineista koboltti, rauta, arsenikki ja lyijy, ja joka sisältää myös vähintään 2 g/l alkali-metalli-ioneja ja vähintään 5 g/l kloridi-ioneja, käyttämällä liukenematonta anodia ja katodia, jonka pinta-ala on pienempi kuin anodilla, jotta anodille saadaan syntymään klooriekvivalentti, jonka envivalentin suuruus on vähintään 0,05 g/l klooria, samalla kun katodin virrantiheys on 60-390 A/dm², jotta katodin läheisyydessä muodostuu nikkelihiydroksidia, ilman että nikkeliä sanottavasti saostuu katodille, alkalia lisätään, jotta elektrolyytin pH saadaan nostetuksi niin korkeaksi, että klooriekvivalentti reagoi epäpuhtauksien kanssa hapettamalla nämä, jolloin syntyy hapettuneita epäpuhtauksia sisältävä saostuma, joka erotetaan elektrolyytistä.

Epäpuhtauden hapettumisen oletetaan tapahtuvan siten, että ensin muodostuu hypokloorihappoa anodin luona elektrolyytin sisältämän veden kanssa muodostuneen kloorin nopean reaktion seurauksena, jolloin tässä käytetty sanonta "klooriekvivalentti" tarkoittaa klooria tai hypokloorihappoa. Katodilla syntynyt nikkelihiydroksidi nostaa osaltaan elektrolyytin pH:ta ja pienentää vastaavasti sitä alkalimäärää, joka tarvitaan nostamaan pH arvoon, jossa hapettumut epäpuhtaus hydrolysoituu ja saostuu.

Puhdistettavassa elektrolyytissä on oltava riittävästi kloridi-ioneja, jotta elektrolysoitaessa kehittyy riittävästi klooriekvivalenttia läsnäolevan epäpuhtauden hapettamiseksi, ja riittävästi alkalimetalli-ioneja estämään nikkeliä sanottavassa määrin saostumasta katodille elektrolyysin aikana. Tämän perusteella menetelmää voidaan käyttää minkä tahansa tavanomaisen pelkästään klorideja tai sulfaatteja ja klorideja sisältävän nikkeli-elektrolyytin tai jopa pelkästään sulfaatteja sisältävän elektrolyytin puhdistamiseen, edellyttäen, että kloridi-ioneja lisätään elektrolyyttiin ennen elektrolyysiä.

Alkalimetalli-ioneja voidaan tarpeen vaatiessa lisätä liukoisena alkalimetallisuolana, edullisesti natriumkloridia, koska se on halpaa ja helposti saatavissa.

Alkalimetalli- ja kloridi-ionipitoisuuksien ylärajat eivät ole kriittisiä. Niinpä kloridi-ioneja voi olla jopa 150 g/l. Tyypillisiä elektrolyyttejä, joita voidaan käsitellä, ovat sellaiset, jotka sisältävät, g/l

Ni ⁺⁺	40-80,	Cl ⁻	5-90,	Co ⁺⁺	jopa 0,5,
Na ⁺	2-50,	SO ₄ ⁻⁻	2-150,	As ⁺⁺⁺	" 0,2,
		H ₃ BO ₃	5-20,	Pb ⁺⁺	" 0,01,
				Cu ⁺⁺	" 0,01
				Fe ⁺⁺	0,2

On tärkeää, että elektrolyytissä ei olennaisesti ole kuparia, koska kupari siinä tapauksessa, että sitä on läsnä merkittäviä määriä, saostuu katodiin esim. sienimäisenä ja liukenee uudelleen klooriekvivalentin vaikutuksesta, joka täten ei voi hapettaa epäpuhtauksia. Kuparipitoisuuden tulisi täten olla enintään 0,02 g/l, ja sopivasti enintään 0,01 g/l. Sellaisia elektrolyyttejä, jotka alkuaan sisältävät kuparia suurempia määriä, on käsiteltävä kuparin poistamiseksi näiden pitoisuuksien alapuolelle, ennen kuin niitä edelleen puhdistetaan keksinnön mukaisen menetelmän avulla.

Katodin luona tapahtuvat reaktiot riippuvat katodivirran tiheydestä. Jotta nikkelihydroksidia muodostuisi katodin läheisyydessä ilman nikkelin sanottavaa saostumista, on katodivirran tiheyden oltava 60-390 A/dm². Virrantiheyden ollessa pienempi kuin 60 A/dm² pyrkii metallia saostumaan katodiin, kun taas sekä metallit että hydraatit pyrkivät saostumaan siinä tapauksessa, että virrantiheys on suurempi kuin 390 A/dm². Virrantiheyttä anodin luona rajoittavat rakenteelliset näkökohdat ja tarve kehittää tehokkaasti klooria sekä edelleen kloorin reaktio elektrolyytin kanssa. Jos anodin pinta näin ollen on liian pieni ja anodivirran tiheys liian suuri, poistuu klooria kuplina sen sijaan että kloori liukenisi, ja juuri muodostunut hypokloorihappo pyrkii hajoamaan. Anodin kokonaispinnan on yleensä oltava vähintään 20 kertaa niin suuri kuin katodin pinta, jottei anodivirran tiheys ylitä arvoa 18,5 A/dm².

Elektrodit on tehtävä sähköä johtavista materiaaleista, jotka ovat riittävästi syöpymisenkestäviä hapettavissa emäksisissä ja happamissa ympäristöissä. Täten anodimateriaalina voi olla grafiitti tai metallinen happoa kestävä ja sähköä johtava materiaali, ja katodimateriaalina voi olla tangon tai jonkin muun sopivan muodon omaava teräs. Anodin ja katodin välinen etäisyys ei ole kriittinen, edellyttäen, että ne ovat riittävän lähellä toisiaan tehokkaan toiminnan mahdollistamiseksi, mutta riittävän etäällä toisistaan sähkökemiallisten reaktioiden erottamiseksi ja oikosulkujen välttämiseksi.

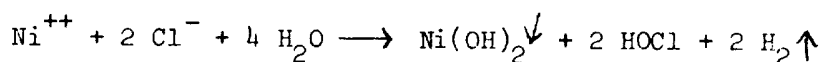
Epäpuhtauden hapettumisen ja saostumisen helpottamiseksi on elektrolyyttiä sekoitettava nikkelihydroksidisakan hajottamiseksi hienon dispersion muotoon, joka soveltuu hapon neutraloimiseen, ja anodi- ja katodireaktioiden tuloksena muodostuvien tuotteiden sekoittamiseksi. Tämä voidaan suorittaa elektrolyysikennossa, mutta koska hapettumis- ja saostumisreaktiot ovat suhteellisen hitaita, siirretään elektrolyytti sopivasti pidätyssäiliöön, jossa sitä pidetään sekoittaen riittävän kauan, esim. 20 minuuttia ...2 tuntia, sopivasti 40 minuuttia, niin että nämä reaktiot ennättävät sujua loppuun.

Alkali, joka on tarpeen elektrolyytin pH-arvon nostamiseksi riittävästi siten, että hapettunut epäpuhtaus saostuu, lisätään sopivasti pidätyssäiliöön. Alkali voidaan lisätä esim. natriumkarbonaattiliuoksena tai nikkelikarbonaattilietteenä, ja lisätty määrä on sopivasti niin suuri, että pH nousee arvoon 4,5..5,0.

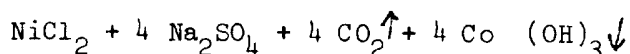
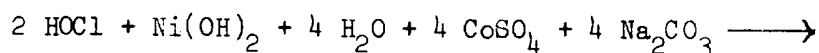
Seuraavassa selitetään yksityiskohtaisemmin koboltin yhteydessä ne kemialliset reaktiot, joiden oletetaan tapahtuvan epäpuhtauksien sähkökemiallisen hapettumisen aikana. Samankaltaisia reaktioita oletetaan kuitenkin tapahtuvan myös liuoksessa olevien rauta-, arsenikki- ja lyijy-ionien yhteydessä.

Kytketyn sähkövirran vaikutuksesta natrium- tai muut alkalimetalli-ionit vetäytyvät katodille ja saapuvat siihen ennen hitaammin liikkuvia nikkeli- ja muita metalli-ioneja. Alkalimetalli-ionit ottavat katodista elektrodeja ja reagoivat välittömästi elektrolyytissä olevan veden kanssa, jolloin muodostuu alkalimetallihydroksidia ja vetykaasua, joka poistuu elektrolyysikennosta. Nikkeli-ionit reagoivat katodin läheisyydessä olevan alkalimetallihydroksidin kanssa ja muodostavat hienon nikkelihydroksidisakan.

Anodin luona kloridi-ionit luovuttavat elektrodeja, jolloin muodostuu alkua-aineen muodossa olevaa klooria. Tämä kloori reagoi elektrolyytissä olevan veden kanssa, jolloin muodostuu hypokloori-, ja kloorivetyhappoa. Elektrodien luona tapahtuvien reaktioiden tuloksena muodostuneita tuotteita sekoitettaessa kloorivetyhappo reagoi katodin luona muodostuneen nikkelihydroksidin erään osan kanssa, joten koko se reaktio, jonka luullaan tapahtuvan nikkeli-, natrium-, kloori- ja sulfaatti-ioneja sisältävän elektrolyytin elektrolyysin aikana, voidaan kuvata seuraavasti:

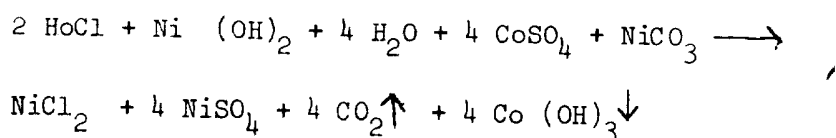


Elektrolyytin hapettamiskyky käsittelyn tässä vaiheessa määräytyy virran tiheydestä anodin luona, kloorin ja elektrolyytin välisen reaktion tehokkuudesta, säiliön koosta ja oloajan pituudesta elektrolyysikennossa. Elektrolyysin tarvittava määrä riippuu tietenkin poistettavasta epäpuhtausmäärästä, mutta kehitetyr klooriekvivalentin olisi oltava vähintään 0,05 ja jopa 1,0 g/l tai enemmän klooria. Tyypillisesti tämä määrä on 0,2...0,8 g/l klooria. 2...20 minuutin pituinen oloaika elektrolyysikennossa on yleensä sopiva. Epäpuhtautena läsnäolevan koboltin hapettaminen ja saostaminen voidaan kuvata seuraavalla yhtälöllä, kun natriumkarbonaattia käytetään pH-arvon säätämiseksi:



Siinä tapauksessa, että elektrolyytti sisältää kobolttia suurempia pitoisuuksia, esim. noin 1...10 g/l, voidaan menetelmä suorittaa panoskäsittelynä. Sopivasti sovelletaan kuitenkin jatkuvaa käsittelyä, jolloin on pH-arvon säätämiseksi edullista käyttää natriumkarbonaatin asemesta nikkelikarbonaattia, niin että vältetään natrium-ionikonsentraation suurentamista.

Reaktio voidaan tällöin kuvata seuraavalla yhtälöllä:



Sakka, joka yleensä sisältää nikkeliä samoin kuin kobolttia tai muuta nikkeli-elektrolyytistä poistettua epäpuhtautta, erotetaan elektrolyytistä suodattamalla tai käyttämällä jotain muuta tunnettua keinoa. Menetelmässä käsitellyn elektrolyytin alkuperäinen pH-arvo voi olla 2,5...5,5. Tällä alueella keksinnön mukaista menetelmää sovellettaessa koboltin poistamistehokkuus suurenee pH-arvon suurenessa, mutta näin tapahtuu myös sakassa olevan nikkelin osuuden suhteen. Jatkuva toiminnassa alkuperäinen pH-arvo on sopivasti 3,2...4,5. Elektrolyytin poistuessa elektrolyysikennosta pH-arvo sopivasti on 3,6...4,2, ja sitä suurennetaan sitten sopivasti rajoihin 4,5...5,0 alkalia lisäämällä siten, että epäpuhtauden saostuminen päättyy.

Säätämällä hapettamispotentiaalia ja elektrolyytin pH-arvoa voidaan epäpuhtaus-elementit saostaa selektiivisesti siten, että saadaan puhtaampaa kobolttisakkaa, mikä helpottaa koboltin talteenottoa. Tätä varten menetelmä suoritetaan kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa elektrolyytti hapetetaan osittain, sopivasti klooriekvivalenttiin, joka on enintään 0,2 g/l, jolloin rauta, arsenikki ja lyijy hapettuvat ja pH-arvo säädetään hiukan alle sen arvon, joka on tarpeen koboltin saostamiseksi, mutta on riittävä hapettuneen raudan, arsenikin, lyijyn saostamiseen, siis sopivasti 3,8...4,2. Näitä epäpuhtauksia sisältävä sakka erotetaan, ja toisessa vaiheessa elektrolyytti hapetetaan täydellisesti klooriekvivalenttiin, joka on vähintään 0,4 g/l elektrolyysiä jatkamalla koboltin hapettamiseksi ja pH-arvoa nostetaan riittävästi hapettuneen koboltin saostamiseksi, toisin sanoen sopivasti arvoon 4,5...5,0. Muodostunut sakka on erittäin puhdasta, koska elektrolyytti tässä vaiheessa sisältää hyvin vähän rautaa, arsenikkia tai lyijyä. Molemmissa vaiheissa elektrolyytti sopivasti siirretään pidätyssäiliöön pH-arvon säätöä varten.

Oheinen piirustus kuvaa kaaviollisesti keksinnön mukaisen menetelmän jatkuvaan soveltamiseen soveltuva laitteisto, jossa on elektrolyysikenna 12, joka ylivirtausputkella 17 on yhdistetty pidätyssäiliöön 18. Kenno 12 ja säiliö 18 on kumpikin jaettu poikittaisseinämillä 16 ja 20, jotka sijaitsevat välin päässä kennon ja säiliön pohjasta, reaktio-osastoon, jossa on sekoitin (ei näytetty) ja ylivirtausosastoon. Sähköraffinointipiiristä tuleva epäpuhtas nikkeli-pitoinen elektrolyytti, jotka tarpeen vaatiessa on käsitelty kuparin poistamiseksi, johdetaan kennon 12 reaktio-osastoon tuloputken 11 kautta ja elektrolysoidaan saattamalla tasavirta kulkemaan anodien 13 ja katodin 14 välillä. Alkalia voidaan lisätä tässä osastossa olevaan elektrolyyttiin lisäys-säiliöstä 15 pH-arvon säätämiseksi. Elektrolyytti, joka sisältää elektrolyysissä kehittyntä klooria eli klooriekvivalenttia, virtaa

väliseinämän 16 alitse ylivirtausosastoon ja tästä putken 17 kautta pidätyssäiliön 18 reaktio-osastoon, jossa lisääalkalia voidaan lisätä toisesta lisäyssäiliöstä 19. Epäpuhtauden valtaosa saostuu tässä osastossa, ja puhdistunut elektrolyytti, joka sisältää sakan suspensiona, virtaa väliseinämän 20 alitse ylivirtausosastoon ja poistuu säiliöstä 18 lähtöputken 21 kautta sakan poistamiseksi suodattamalla tai muulla tavoin. Puhdistettu elektrolyytti voidaan palauttaa sähköraffinointipiiriin, mahdollisesti puhdistamisen jälkeen.

Käsittely voidaan suorittaa lämpötilassa $50-65^{\circ}\text{C}$, ja lämpötila on sopivasti sekä elektrolyysikennossa että pidätyssäiliössä sama kuin nikkelin sähköraffinointipiirissä.

Seuraavassa esitetään eräitä esimerkkejä, joissa kaikissa puhdistettavan elektrolyytin lämpötila pidettiin $54...60^{\circ}\text{C}$:ssa.

Esimerkki 1

Sähköraffinoimislaitoksesta kotoisin olevaa epäpuhdasta nikkeli-elektrolyyttiä, jossa oli 73 g/l nikkeliä, 38 g/l natriumia, 51 g/l klorideja, 125 g/l sulfaatteja, 14 g/l boorihappoa ja vähemmän kuin 0,01 g/l liuennutta kuparia, ja jonka pH-arvo oli 2,9 saatettiin virtaamaan elektrolyysikennon kautta, jonka kapasiteetti oli 1 litra, ja sitten pidätyssäiliöön, jossa sitä sekoitettiin 30 minuuttia. Elektrolyysikennossa oli katodina ruostumaton teräslanka, jonka pituus oli 6,4 cm ja halkaisija 2,4 mm, ja kaksi grafiittianodia, jotka kumpikin olivat 1,3 cm x 6,4 cm x 9 cm. 4 A suuruinen tasavirta syötettiin elektrolyysiä varten siten, että katodivirran tiheys oli 84 A/dm^2 ja anodivirran tiheys oli $4,1\text{ A/dm}^2$, kun kennojännite oli 5,5 V. Tehonkulutus oli 3,3 wattituntia/l ja elektrolyytin keskimääräinen oloaika elektrolyysikennossa oli 9 minuuttia.

Elektrolyysikennosta lähtevän liuoksen hapettamisteho oli 0,29 g/l klooria.

Taulukon I tulokset näyttävät, että koboltin, raudan ja arsenikin konsentraatiot elektrolyysikennosta virtaavassa liuoksessa olivat vain hiukan laskeneet. Liuoksen oltua 30 minuuttia pidätyssäiliössä, jossa sitä sekoitettiin ja siihen lisättiin 1,0 g/l natriumkarbonaattia pH:n suurentamiseksi arvoon 4,5, pieneni elektrolyytin kobolttipitoisuus 90,7 %, rautapitoisuus 97,8 % ja arsenikipitoisuus 95,0 %. Nikkelin ja koboltin suhde pidätyssäiliöstä saadussa suodatetussa sakassa oli 3:1.

Taulukko I

Lyijyttömän nikkeli-elektrolyytin elektrolyyttinen hapettaminen

	Co	Fe	As	pH
Elektrolyysikennoon syötettiin g/l	0,150:	0,047:	0,014	2,9
Elektrolyysikennosta poistettiin,	0,140:	0,020:	0,007	4,2
Suodoksessa oli sen oltua 30 min pidätyssäiliössä, g/l	0,014:	<0,001:	0,0007:	4,5

Esimerkki 2

Samanlaisessa kokeessa kuin on selitetty esimerkin 1 yhteydessä, suoritettiin elektrolyyttinen hapettaminen epäpuhtaalla nikkelin sähköraffinoimiselektrolyytillä, jossa ei oleellisesti ollut kuparia eikä arsenikkia, ja jossa oli 69,1 g/l nikkeliä, ja jonka pH-arvo oli 2,8. Virrantiheys oli katodin luona 84 A/dm² ja anodin luona 4,1 A/dm². Kennojännite oli 5,5 V. Liuksen oltua 10 min elektrolyysisäiliössä ja tehonkulutuksen ollessa 3,7 wattituntia/l oli liuksen hapettamisteho 0,457 g/l klooria. Saostusvaiheen aikana lisättiin pidätyssäiliöön 1,5 g/l natriumkarbonaattia. Kuten taulukossa II on esitetty, poistettiin elektrolyytistä sen jälkeen kun se oli ollut 30 minuuttia sekoitetussa pidätyssäiliössä ja se oli suodatettu, 97,7 % koboltista, 99,2 % raudasta ja 99,9 % lyijystä. Nikkelin ja koboltin suhde sakassa oli 1,2:1.

Taulukko II

Arsenikkia sisältämättömän nikkielektrolyytin hapettaminen

	Co	Fe	Pb	pH
Elektrolyysikennoon syötettiin g/l	0,260	: 0,133	: 4,7	2,8
Elektrolyysikennosta poistettiin	0,250	: 0,030	: 0,001	: 3,7
Suodoksessa oli sen oltua 30 min pidätyssäiliössä, g/l	0,006	: < 0,001	: 0,0003	: 4,5

Esimerkki 3

Synteettistä elektrolyyttiä, jossa ei ollut kuparia, lyijyä eikä arsenikkia, ja jossa oli 60,0 g/l nikkeliä, ja jonka pH-arvo oli 2,9, hapetettiin elektrolyyttisesti esimerkissä 1 selitetyllä tavalla. Virrantiheys oli katodin luona 84 A/dm² ja anodin luona 4,1 A/dm², ja kennojännite oli 5,5 V. Liuksen oltua 6 minuuttia elektrolyysikennossa ja tehonkulutuksen oltua 2,2 wattituntia/l oli liuksen hapettamisteho 0,204 g/l klooria. Pidätyssäiliöön lisättiin saostusvaiheen aikana kaikkiaan 0,92 g/l natriumkarbonaattia. Kuten taulukossa III on näytetty pieneni koboltin konsentraatio 98,7 % ja raudan konsentraatio 97,5 %, kun liuos oli pidetty 30 min sekoitetussa pidätyssäiliössä ja se oli suodatettu. Nikkelin ja koboltin suhde suodatetussa sakassa oli 1,7:1.

Taulukko III

Arsenikkia ja lyijyä sisältämättömän synteettisen elektrolyytin elektrolyyttinen hapettaminen

	Co	Fe	pH
Elektrolyysikennoon syötettiin g/l	0,150	: 0,040	: 2,9
Elektrolyysikennosta poistettiin,	0,145	:	: 4,1
Suodoksessa oli sen oltua 30 min pidätyssäiliössä, g/l	0,002	: < 0,001	: 4,5

Esimerkki 4

Tässä esimerkissä kuvataan kaksivaiheista elektrolyyttistä hapettamiskäsittelyä, jossa selektiivisesti poistettiin rauta ja arsenikki ensimmäisessä vaiheessa ja kobolttia hydraattina toisessa vaiheessa.

Epäpuhtaasta nikkeli-sähköraffinointielektrolyyttiä, jonka pH-arvo oli 2,9 ja jonka koostumus oli taulukon IV mukainen, hapetettiin elektrolyyttisesti 3 minuuttia siten, että muodostui 0,093 g/ klooriekvivalenttia, jolloin käytettiin esimerkissä 1 selitettyä laitteistoa. Virrantiheys oli katodin luona 84 A/dm^2 ja anodin luona 41 A/dm^2 , ja kennojännite oli 5,5 V. pH säädettiin arvoon 4,0 lisäämällä sekoitettuun pidätys säiliöön 0,47 g/l natriumkarbonaattia, minä jälkeen liuos pidettiin tunnin ajan 54°C :ssa, jolloin saatiin poistetuksi 94,7 % raudasta, 98,6 % arsenikista ja 39,0 % lyijystä. Taulukossa IV on esitetty elektrolyytin koostumus käsittelyn tässä ja muissa vaiheissa.

Tämän jälkeen liuos saatettiin elektrolyyttisesti hapettamalla noin 10 minuuttia tilaan, joka vastasi 0,61 g/l klooria. jolloin käytettiin samoja virrantiheyksiä ja jännitteitä kuin edellä. pH säädettiin arvoon 4,5 jälleen lisäämällä 1,0 g/l natriumkarbonaattia, ja liuos pidettiin tunnin ajan sekoitetussa pidätys säiliössä, jolloin 98,5 % koboltista saatiin poistetuksi hydraattina, jonka nikkelin ja koboltin suhde oli 1:4. Tässä vaiheessa saatiin vielä 4,8 % raudasta poistetuksi, joten kaikkiaan 99,5 % raudasta tuli poistetuksi. Samoin tässä vaiheessa poistettiin 56,8 % enemmän lyijyä, joten kaikkiaan 95,8 % lyijystä tuli poistetuksi. Tämä raudan, arsenikin ja lyijyn selektiivinen poistamiskäsittely, ennen kuin koboltti poistetaan edustaa huomattavaa etua myöhemmässä käsittelyssä, jossa koboltti otetaan talteen sakasta.

Taulukko IV

Kaksivaiheinen elektrolyyttinen hapettaminen

	Co	Fe	Pb	As
Lähtöelektrolyytti, g/l	0,26	0,133	0,0059	0,0045
Suodos 1: g/l	0,26	0,007	0,0036	0,00006
Suodos 2: g/l	0,004	0,0006	0,00025	0,00006

Esimerkki 5

Kokeellisesti selvitettiin tulokset, jotka saavutettiin vaihtelemalla elektrolyytin alkalimetalli-ioni-pitoisuutta siten, että yhtä suurenevin määrin lisättiin natriumia natriumsulfaattina elektrolyyttieetteriin, joissa oli 0,068 g/l natriumia, 60,6 g/l nikkeliä, 36,6 g/l klooridi-ioneja, 49,6 g/l sulfaatti-ioneja ja 16, g/l boorihappoa, minkä jälkeen näihin elektrolyyttieriin kohdistettiin elektrolyyttinen hapettaminen esimerkissä 1 selitettyä laitteistoa käyttäen. Katodivirran tiheys oli $8,4 \text{ A/dm}^2$ ja liuoksen pH-arvo oli aluksi 3,1. Kokeet n:o 5...10 suoritettiin keksinnön mukaisella tavalla mutta ei kokeita

1...4.

Taulukon V tulokset osoittavat, että natriumionikonsentraation suurenessa suureni lopullinen pH-arvo, ja mitä tärkeämpää, että metallinen nikkeli ei enää laskeutunut katodiin, kun elektrolyysisäiliön pH-arvo nousee yli liuoksen alku-pH-arvon 3,1.

Taulukko V

Alakalimetalli-ioni konsentraatio				
Koe	Na ⁺ Konsentraatio (g/l)	Kennon lopullinen pH-arvo	Laskeuma katodiin 9 min. kuluttua 4A virran voimakkuudelle	
			Ni paino (mg):	Koostumus
1	0,0	2,05	550	Metallista Ni
2	0,5	2,40	470	Metallista Ni + Ni(OH) ₂ -tähteitä
3	1,0	2,70	230	Metallista Ni + Ni(OH) ₂
4	1,5	3,10	160	Ni(OH) ₂ + Metallista Ni
5	2,0	4,20	20	Ni(OH) ₂ + tähteitä Metallista Ni
6	5,0	4,35	18	Ni(OH) ₂ vain
7	10,0	4,55	17	Ni(OH) ₂ vain
8	15,0	4,48	13	Ni(OH) ₂ vain
9	25,0	4,61	10	Ni(OH) ₂ vain
10	40,0	4,52	10	Ni(OH) ₂ vain

Esimerkki 6

Elektrolyysikennoon tulevan elektrolyytin pH-arvolla on huomattava vaikutus tehokkuuteen, jolla epäpuhtaudet voidaan poistaa. Tämä on osoitettu kokeilla, joissa elektrolyysikennoon, joka on selitetty esimerkissä 1, johdettiin nikkelin sähköraffinointielektrolyyttiä, jossa oli 69,0 g/l nikkeliä, 0,260 g/l kobolttia, 0,006 g/l lyijyä, 0,0045 g/l arsenikkia ja 0,133 g/l rautaa. Liuoksen tultua tähän kennoon säädettiin pH-arvoa jatkuvasti lisäämällä natriumkarbonaattiliuosta ensimmäisestä lisäyssäiliöstä, niin että saavutettiin pH alueella 2,7...3,2. Vakiona pysyvät arvot. Elektrolyyttiä hapetettiin elektrolyyttisesti käyttämällä katodivirran tiheyttä 168 A/dm² tai 126 A/dm², niin että klooria kehittyi noin 0,85 g/l. Elektrolyyttisen hapettamisen jälkeen elektrolyytti johdettiin pidätyssäiliöön, ja lisättiin riittävästi natriumkarbonaattia pH-arvon säätämiseksi arvoon 5,0. Elektrolyytti sai olla pidätyssäiliössä 40 minuuttia, minkä jälkeen sakka otettiin talteen. Kuten taulukossa VI on näytetty, suureni koboltin poistamishyötysuhde arvosta 88,5 % arvoon 98,8 %, kun taas lyijyn, arsenikin ja raudan poistamishyötysuhde pysyi vakiona. Tätä paranemista on kuitenkin vastaanvaikuttamalla koboltin mukana

saostuneen nikkelimäärän suureneminen.

Taulukko VI

Elektrolyytin pH-arvon vaikutus epäpuhtauksien poistoon

Tulevan elektrolyytin pH-arvo	: 2,7	: 3,2	: 3,7	: 4,7	: 5,2
Lähtevän " "	: 3,8	: 3,9	: 4,1	: 4,2	: 4,2
Katodivirran tiheys A/dm ²	: 168	126	168	168	168
Elektrolyysikennon jännite, V	: 9,0	: 7,0	: 9,0	: 9,0	: 9,0
Kloorin kehittyminen, g/l	: 0,87	: 0,85	: 0,82	: 0,80	: 0,90
Lopullinen kobolttipitoisuus, g/l	: 0,030	: 0,012	: 0,016	: 0,012	: 0,003

Poistamishyötysuhde

CO	: 88,5	: 95,4	: 93,8	: 95,4	: 98,8
Pb	: 98,3	: 98,3	: 98,3	: 98,3	: 98,3
Fe	: 98,5	: 98,5	: 98,5	: 98,5	: 99,6
As	: 98,6	: 98,6	: 98,6	: 98,6	: 98,6
Ni/Co-suhde sakassa	: 1,9:1	: 2,7:1	: 3,1:1	: 3,5:1	: 4,0:1

Esimerkki 7

Vertailevien kokeiden avulla määritettiin missä määrin elektrolyyttisen hapettamiskäsittelyn yhteydessä kehittyvä metallihydroksidi vähentää sitä alkali-määrää, joka on tarpeen epäpuhtauksien saostamiseksi. Näissä kokeissa puhdistettiin nikkelin sähköraffinointielektrolyyttiä ulkopuolisesti kehitetyn kloorikaasun avulla (koe A) ja keksinnön mukaisen prosessin avulla (koe B).

Taulukko VII

Materiaalien ja tehon kulutus

Koe	Koboltin poistaminen (g/l)	Lisätty Na ₂ CO ₃ -ekvivalenttia	Lisätty klooria (g/l)	Tehon kulutus wattituntia/l
Ilman elektrolyyttistä hapettamista (A)	0,244	2,74	0,85	
Elektrolyyttistä hapettamista soveltaen (B)	0,254	1,50		3,7

Taulukon VII tulokset näyttävät, että tarvittava natriumkarbonaattimäärä oli 1,24 g/l (eli 45 %) pienempi elektrolyyttistä hapettamiskäsittelyä soveltaen kuin nykyistä käsittelyä sovellettaessa.

Patenttivaatimukset:

1. Elektrolyyttinen menetelmä yhden tai useamman erittäin puhtaan nikkelin valmistuksessa käytettävässä nikkelipitoisessa vesielektrolyytissä epäpuhtautena olevan aineen, kuten koboltin, raudan, arsenikin tai lyijyn poistamiseksi, jossa elektrolyytissä ei oleellisesti ole kuparia, mutta joka sisältää vähintään 2 g/l alkalimetalli-ioneja ja vähintään 5 g/l kloridi-ioneja, t u n n e t t u siitä, että elektrolyyttiä elektrolysoidaan riittävän kauan käyttäen liukenematonta anodia ja katodia, jonka pinta-ala on pienempi kuin anodin pinta-ala, jotta anodilla saadaan syntymään klooriekvivalentti, joka on vähintään 0,05 g/l klooria samalla kun katodin virrantiheys pidetään välillä $60-390 \text{ A/dm}^2$, jotta katodin läheisyydessä muodostuu nikkelihydroksidia ilman, että katodilla tapahtuu metallin oleellista saostumista, alkalia lisätään elektrolyytin pH:n nostamiseksi tasolle, jolla klooriekvivalentti reagoi epäpuhtautena olevan aineen kanssa hapettaen sen, jolloin syntyy hapetettuja epäpuhtauksia sisältävä saostuma ja saostuma erotetaan elektrolyytistä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että anodin kokonaispinta on vähintään 20 kertaa niin suuri kuin katodin pinta.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalimetalli-ionit ovat natriumioneja.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kehittynyt klooriekvivalentti on 0,05 - 1,0 g /l klooria.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kehittynyt klooriekvivalentti on 0,2-0,8 g/l klooria.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että elektrolyytin pH-arvo on aluksi 2,5-5,5 ja elektrolyysin jälkeen 3,8-4,2, ja että elektrolyytti elektrolyysin jälkeen siirretään sekoitettuun pidätyssäiliöön, jossa sen pH-arvoa alkalia lisäämällä nostetaan arvoon 4,5-5,0, jotta hapettuminen ja saostuminen tapahtuvat täydellisesti.

7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisättynä alkalina on natriumkarbonaatti.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisättynä alkalina on nikkelikarbonaatti.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen kaksivaiheinen menetelmä koboltin erottamiseksi elektrolyytissä olevasta raudasta, arsenikista tai lyijystä, t u n n e t t u siitä, että elektrolyytti elektrolysoidaan ensimmäisessä vaiheessa siten, että kehittyy riittävästi klooriekvivalenttia epäpuhtautena olevan raudan, arsenikin ja lyijyn hapettamiseksi, mutta joka kloorimäärä ei ylitä arvoa 0,2 g/l, ja säädetään pH arvoon 3,8-4,2 näiden epäpuhtauksien saostamiseksi, erotetaan sakka elektrolyytistä, ja toisessa vaiheessa jälleen elektrolysoidaan elektrolyytti klooriekvivalentin suurentamiseksi vähintään arvoon 0,4 g/l koboltin hapettamiseksi, ja säädetään pH arvoon 4,5-5,0 hapettuneen koboltin saostamiseksi.

Patentkrav:

1. Elektrolytiskt förfarande för avlägsnandet av ett eller flera ämnen såsom kobolt, järn, arsenik eller bly, vilka är närvarande som föroreningar i en nickelhaltig vattenelektrolyt, som används vid framställningen av synnerligen rent nickel, vilken elektrolyt är väsentligen fri från koppar men som innehåller minst 2 g/l alkalimetalljoner och minst 5 g/l kloridjoner, k ä n n e t e c k n a t därav, att elektrolyten elektrolyseras tillräckligt länge under användning av en olöslig anod och en katod, vars yta är mindre än anodens yta, för att på anoden skall bildas en klorekvivalent, som är minst 0,05 g/l klor samtidigt som katodens strömtäthet hålls vid 60-390 A/dm² så att det i närheten av katoden bildas nickelhydroxid utan att det på katoden sker någon väsentlig utfällning av metall, alkali tillsättes för att höja elektrolytens pH till en nivå, där klorekvivalenten reagerar med det som förorening närvarande ämnet och oxiderar detta, varvid bildas en fällning, som innehåller oxiderade föroreningar, och fällningen avskiljes från elektrolyten.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att anodens totalyta är minst 20 gånger så stor som katodens yta.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att alkalimetalljonerna är natriumjoner.

4. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att den alstrade klorekvivalenten är 0,05-1,0 g/l klor.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att den alstrade klorekvivalenten är 0,2-0,8 g/l klor.

6. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att elektrolytens ursprungliga pH-värde är 2,5-5,5 och efter elektrolysen 3,8-4,2, och att elektrolyten överföres efter elektrolysen till en omrörd kvarhållningsbehållare, i vilken dess pH-värde höjes genom tillsättning av alkali till 4,5-5,0, för att fullborda oxidationen och utfällningen.

7. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att det tillsatta alkalit är natriumkarbonat.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t därav, att det tillsatta alkalit är nickelkarbonat.

9. Tvåstegsförfarande enligt något av föregående patentkrav för att separera kobolt från järn, arsenik eller bly, som är närvarande i elektrolyten, k ä n n e t e c k n a t därav, att man i det första steget elektrolyserar elektrolyten för att alstra en tillräcklig mängd klorekvivalent för att oxidera järn, arsenik och bly som är närvarande som föroreningar, men vilken mängd inte är större än 0,2 g/l, och att man reglerar pH-värdet till 3,8-4,2 för att utfälla dessa föroreningar, separerar fällningen från elektrolyten, och sedan i det andra steget åter elektrolyserar elektrolyten för att höja klorekvivalenten till minst 0,4 g/l för att oxidera kobolten, och reglerar pH-värdet till 4,5-5,0 för att fälla ut den oxiderade kobolten.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer -

