



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

216 471

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 23 10 80
(21) FV 7160-80

(51) Int. Cl.³ B 01 D 11/04

(40) Zveřejněno 31 12 81
(45) Vydáno 01 07 84

(75)
Autor vynálezu

FIALA TOMÁŠ ing., PRAHA
HRNČÍŘ BOHUMIL ing., NERATOVICE
ALEXA MIROSLAV ing.
PEDLÍK MIROSLAV ing.
HORÁK VLADIMÍR ing., PRAHA

(54) Způsob dělení niklu a mědi z amoniakálního výluhu kapalinovou extrakcí
za podmínek zlepšené selektivní reextrakce

1

Vynález se týká separace niklu a mědi z amoniakálního výluhu, připraveného hydrometalurgicky ze surovin, obsahujících společně nikl a měď, cestou kapalinové extrakce, za účelem získání čistého niklu a čisté mědi a řeší problém koncentrace a dávkování kyseliny ve vodném roztoku, použitém ke smísení s organickou fází, do které nikl a měď přecházejí z amoniakálního výluhu v průběhu procesu v průmyslovém provozu.

U surovin, které obsahují společně nikl a měď a které se hydrometalurgicky zpracovávají za účelem získání čistých složek těchto kovů amoniakálním loužením, přechází nikl a měď do výluhu, který se dále zpracovává vyvážáním. Přitom dochází k vyloučení solí, obsahujících společně nikl a měď. Tyto sole se rozpouštějí v roztoku vhodné kyseliny, kupř. kyseliny sírové, přičemž dojde ke zvýšení hodnoty pH roztoku na mez, při které měď vypadává ve formě hydratovaných kysličníků, zatímco nikl zůstává v roztoku. Měď z kysličníků a nikl z roztoku se dále získávají známými postupy elektrolyzou a řadou rafinací.

Další metodou zpracování amoniakálního výluhu, který obsahuje společně nikl a měď, je kapalinová extrakce, kterou lze nahradit vyvážování a další návazné operace běžného způsobu. Tato kapalinová extrakce spočívá v tom, že amoniakální výluh se

v reaktoru smísí s chelátotvorným extrakčním činidlem, kupř. hydroxioximového typu, tzv. organickou fází, přičemž nikl a měď společně přecházejí do organické fáze vzhledem k tomu, že amoniakální výluh vykazuje hodnotu pH cca 9. Z této organické fáze se nikl odstraní tím, že tato fáze se smísí s vodným roztokem anorganické kyseliny, kupř. kyseliny sírové, v takové koncentraci, při které dojde pouze k přechodu niklu do vodného roztoku kyseliny ve formě sole niklu, ale nikoliv k přechodu mědi, která zůstává v organické fázi. Tato koncentrace se stanoví stechiometrickým výpočtem tak, aby veškerá kyselina byla spotřebována na tvorbu příslušné niklové sole a žádná nezůstala volná. Zároveň však musí vodný roztok obsahovat takové množství kyseliny, aby žádný nikl nezůstal v organické fázi. Toto stanovení správné koncentrace kyseliny je mimořádně obtížné a vyžadovalo by kontinuální analytickou kontrolu, která v průmyslovém provozu je prakticky neproveditelná. Kromě toho při snižujícím se obsahu niklu v organické fázi a ubývání kyseliny ve vodném roztoku dochází k výraznému zpomalení průběhu reextrakce, což v kontinuálním průběhu rovněž nepříznivě ovlivňuje možnost stanovení a udržení správné koncentrace kyseliny a její kontroly a brání průmyslovému využití této jinak výhodné technologie.

Tento nedostatek je odstraněn způsobem dělení niklu a mědi z amoniakálního výluhu kapalinovou extrakcí za podmínek zlepšené selektivní reextrakce podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že po smísení amoniakálního výluhu, obsahujícího společně nikl a měď a chelátotvorného extrakčního činidla, tj. organické fáze a po přechodu niklu a mědi do této fáze se větší část organické fáze, obsahující nikl a měď, smísí s vodným roztokem anorganické kyseliny, kupř. kyseliny sírové, která v tomto roztoku bude v mírném přebytku, při kterém konečná hodnota pH roztoku bude v rozmezí 0,5 až 2,5, takže dojde k úplnému přechodu niklu a zároveň pro přebytek kyseliny k přechodu malé části mědi do vodného roztoku kyseliny, vesměs ve formě solí niklu a mědi. Ve vodném roztoku niklové sole a zbytkové mědi zůstane i část volné kyseliny. V organické fázi zůstane převážná část mědi. Po úplném přechodu niklu do vodného roztoku kyseliny se organická fáze, obsahující převážnou část mědi, oddělí usazením, ježto organická fáze, obsahující měď, se nemísí s vodným roztokem, ve kterém je nikl a zbytková měď ve formě sole a smísí se s vodným roztokem kyseliny v koncentraci, při které dojde k úplnému přechodu mědi do vodného roztoku ve formě sole mědi a která se dále zpracuje známým postupem k získání čisté mědi. Tím zároveň dojde k regeneraci organické fáze. Menší část organické fáze, obsahující nikl a měď, se smísí s vodným roztokem kyseliny, obsahujícím nikl a zbytkovou měď ve formě solí a malé množství volné kyseliny tak, aby pH vodného roztoku dostoupilo hodnoty 3 až 5. Nikl přitom přejde až na malý zbytek ve formě sole niklu do vodného roztoku a zároveň dojde k neutralizaci vodné kyseliny. Vodný roztok niklové sole a zbytkové Cu sole, jehož hodnota pH činí 3 až 5, se smísí s regenerovanou organickou fází. Při uvedené hodnotě pH roztoku dojde k přechodu mědi do organické

fáze a vodný roztok se solí niklu se dále zpracuje známým postupem k získání čistého niklu. Regenerovaná organická fáze, do které přešla měď z roztoku, se přivádí v uzavřeném okruhu do reaktoru, do něž je veden amoniakální výluh. Do reaktoru se rovněž vrací část organické fáze, obsahující měď a zbytek niklu, která zůstane po neutralizaci volné kyseliny v roztoku solí niklu a zbytkové mědi.

Výhodou způsobu podle vynálezu je to, že umožňuje zpracování surovin, které obsahují přibližně stejná množství niklu a mědi a které dosud nebyly zpracovávány, kupř. hlubokomořské konkrce, přičemž jsou získávány čisté roztoky solí niklu a mědi, které nevyžadují další rafinace ani násobné filtrování sraženin niklu a mědi, nezbytné v běžném procesu, ani jejich přepracování. Přitom jde o proces jednoduchý, kontinuální, který probíhá v uzavřeném okruhu a umožňuje oddělené získávání čistého niklu a mědi při vysoké efektivnosti. Mimoto tím dochází k výraznému zkrácení doby procesu, tudíž ke zvýšení produktivity výroby a ke snížení spotřeby materiálu a energie. Kontrola průběhu je snadnou a odpadá vcelá řada operací nezbytných při běžném způsobu. Zároveň umožňuje výhodný způsob kapalinové extrakce v průmyslovém měřítku.

Schema průběhu procesu je obecně znázorněno na obr. 1, konkrétní průběh dle dále uvedeného příkladu je schematicky znázorněn na obr. 2.

Na obr. 1 v první operaci, označené jako "společná extrakce Cu a Ni", dochází ke smísení chelátotvorného extrakčního činidla s amoniakálním roztokem, obsahujícím Cu a Ni. Dojde k extrakci převážné části Cu a Ni z amoniakálního roztoku do chelátotvorného extrakčního činidla. Amoniakální roztok, zbavený Cu a Ni, se oddělí usazením k jinému použití. Chelátotvorné extrakční činidlo, nasycené mědí a niklem, se dělí na hlavní proud a vedlejší větev. Hlavní proud se v části označené jako "reextrakce Ni" smísí s vodným roztokem anorganické kyseliny, přičemž dojde k úplnému přechodu niklu a malé části mědi do vodného roztoku kyseliny, který se od hlavního proudu opět oddělí usazením. Hlavní proud, zbavený niklu, ale s převážnou částí mědi, postupuje dále k části označené jako "reextrakce Cu", kde se opět smísí s vodným roztokem kyseliny. Dojde k úplnému přechodu mědi do vodného roztoku, který se znovu oddělí usazením od hlavního proudu, jenž v podstatě představuje regenerované chelátotvorné činidlo, vedené dále do části označené jako "rafinace Ni elektrolytu od Cu". Vedlejší větev se v části označené "neutralizace Ni elektrolytu" smísí s vodným roztokem kyseliny, který obsahuje veškerý nikl a malou část mědi a který byl oddělen od hlavního proudu v části označené "reextrakce Ni". Dojde k přechodu niklu do tohoto vodného roztoku kyseliny a zároveň k neutralizaci volné kyseliny. Vodný roztok, obsahující Ni a malou část Cu, se oddělí usazením od vedlejší větve, která obsahuje část Ni a veškerou Cu a v části označené "rafinace Ni elektrolytu od Cu" se smísí s regenerovaným chelátotvorným činidlem hlavního proudu, přičemž dojde k přechodu Cu do tohoto činidla. Chelátotvorné činidlo a Cu se znovu oddělí od vodného roztoku s Ni a vrací se

do procesu po spojení s vedlejší větví, obsahující část Ni a veškerou Cu a která se oddělila v části označené "neutralizace Ni elektrolytu" od vodného roztoku obsahujícího Ni a malou část Cu, takže proces se dále opakuje v uzavřeném okruhu.

Příklad

Amoniakální výluh, obsahující 1,92 g Cu/l a 2,8 g Ni/l, byl kontinuálně přiváděn do reaktoru, do kterého bylo zároveň přiváděno chelátotvorné extrakční činidlo hydroxioximového typu, zředěné petrolejem v poměru 200 g činidla na 1 l petroleje. Poměr amoniakálního výluhu niklu a mědi k organické fázi byl 1 : 1. Po extrakci v reaktoru organická fáze obsahovala 3 g Ni/l a 3 g Cu/l. Z toho 80 % hmotnostních organické fáze bylo odváděno na reextrakci niklu, 20 % na neutralizaci volné kyseliny ve vodném roztoku solí niklu a zbytkové mědi. Organická fáze, odváděná na reextrakci niklu, byla smísená s vodným roztokem kyseliny sírové o koncentraci 24 g H_2SO_4 /l liter roztoku a to v poměru 1 dílu vodného roztoku kyseliny na 4 díly organické fáze. Po reextrakci niklu vodný roztok solí obsahoval mimo nikl též 0,4 g Cu/l, ovšem ve formě příslušné sole a dále malé množství volné kyseliny sírové. Tato volná kyselina byla neutralizována přidáním menší části organické fáze, obsahující nikl a měď. Přitom pH v roztoku solí niklu a zbytkové mědi dostoupilo hodnoty 4. Po smísení s regenerovanou organickou fází klesl obsah mědi v roztoku solí na 0,0004 g/l. Z organické fáze po reextrakci niklu byla měď separována smísením s vodným roztokem kyseliny sírové o koncentraci 150 g H_2SO_4 na 1 liter roztoku. Reextrakce mědi probíhala při poměru 5 dílů organické fáze na 1 díl vodného roztoku kyseliny sírové.

Tímto postupem byl získán vodný roztok solí niklu v hmotnostním poměru Ni : Cu 100 000 : 1 a vodný roztok Cu solí v hmotnostním poměru Cu : Ni 1000 : 1, tedy byly získány roztoky solí, v nichž byl prakticky obsažen čistý nikl a čistá měď. Konkrétní průběh je promítnut ve schematickém obr. 2. Roztoky byly dále zpracovány známým způsobem, tedy elektrolyzou a získány čistý nikl a čistá měď.

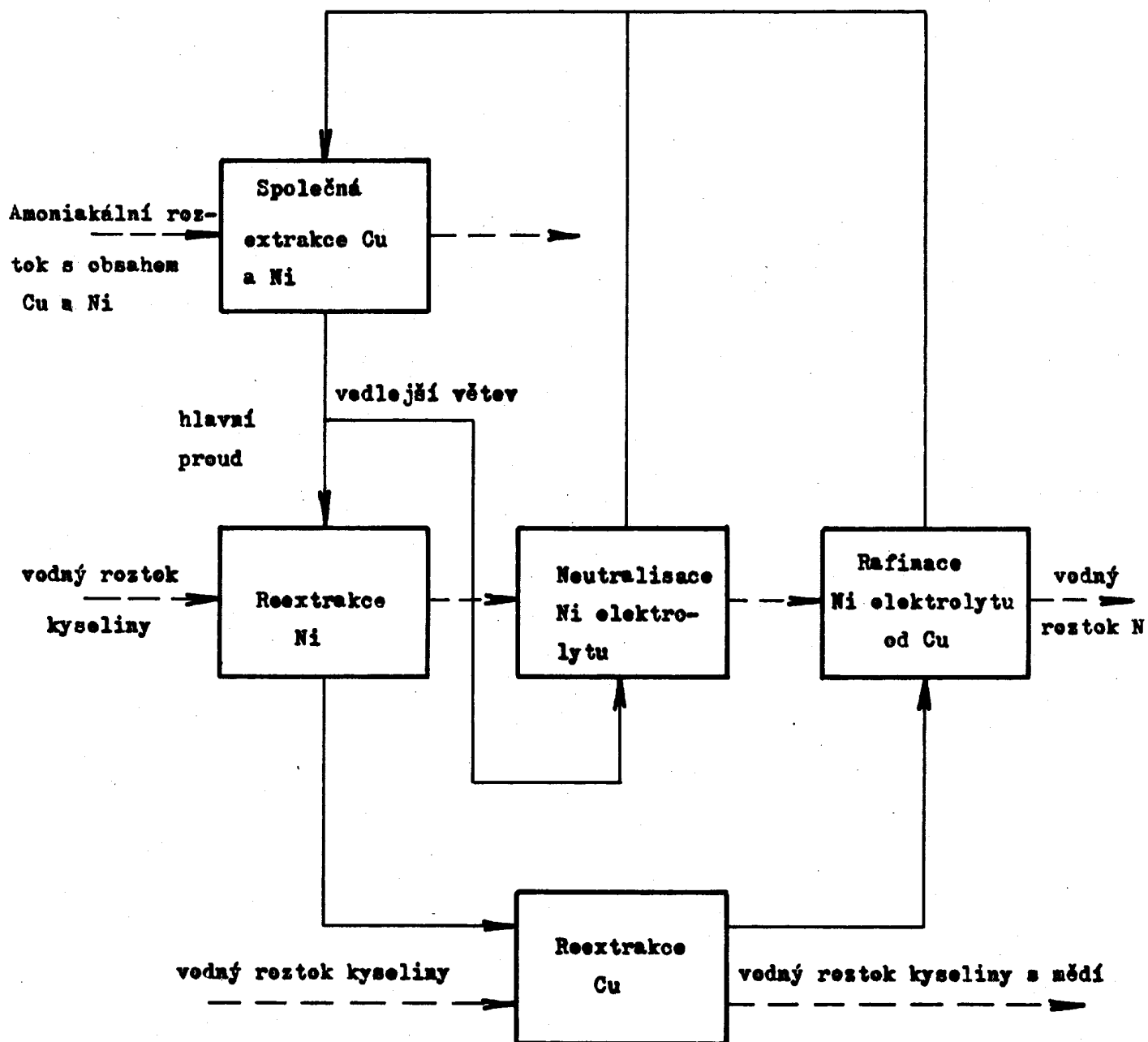
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob dělení niklu a mědi z amoniakálního výluhu kapalinovou extrakcí za podmínek zlepšené selektivní reextrakce a v němž jsou obsaženy společně nikl a měď, vyznačený tím, že větší část organické fáze, obsahující nikl a měď se smísí s vodným roztokem anorganické kyseliny, kupř. kyseliny sírové, v přebytku, při kterém konečná hodnota pH roztoku bude v rozmezí 0,5 až 2,5, přičemž dojde k úplnému přechodu niklu a malé části mědi do vodného roztoku kyseliny ve formě solí niklu a mědi a zbyde malé množství volné kyseliny, zatímco převážná část mědi zůstane v organické fázi, která se oddělí a dále zpracuje známým postupem k získání čisté mědi, a menší část organické fáze, obsahující nikl a měď, se smísí s vodným roztokem kyseliny, obsahujícím sůl niklu, zbytkovou měď a malé množství volné kyseliny, až pH vodného roztoku dostoupí hodnoty 3 až 5 a nikl přejde až na malý zbytek ve formě sole niklu do vodného roztoku, čímž zároveň dojde k neutralizaci volné kyseliny.
2. Způsob dle bodu 1, vyznačený tím, že vodný roztok, obsahující nikl a zbytkovou měď s hodnotou pH 3 až 5, se smísí s organickou fází, která byla regenerována smísením oddělené organické fáze, obsahující převážnou část mědi, s vodným roztokem kyseliny v koncentraci, při které dojde k úplnému přechodu mědi do organické fáze a vodný roztok sole niklu se dále zpracuje známým postupem k získání čistého niklu.

2 výkresy

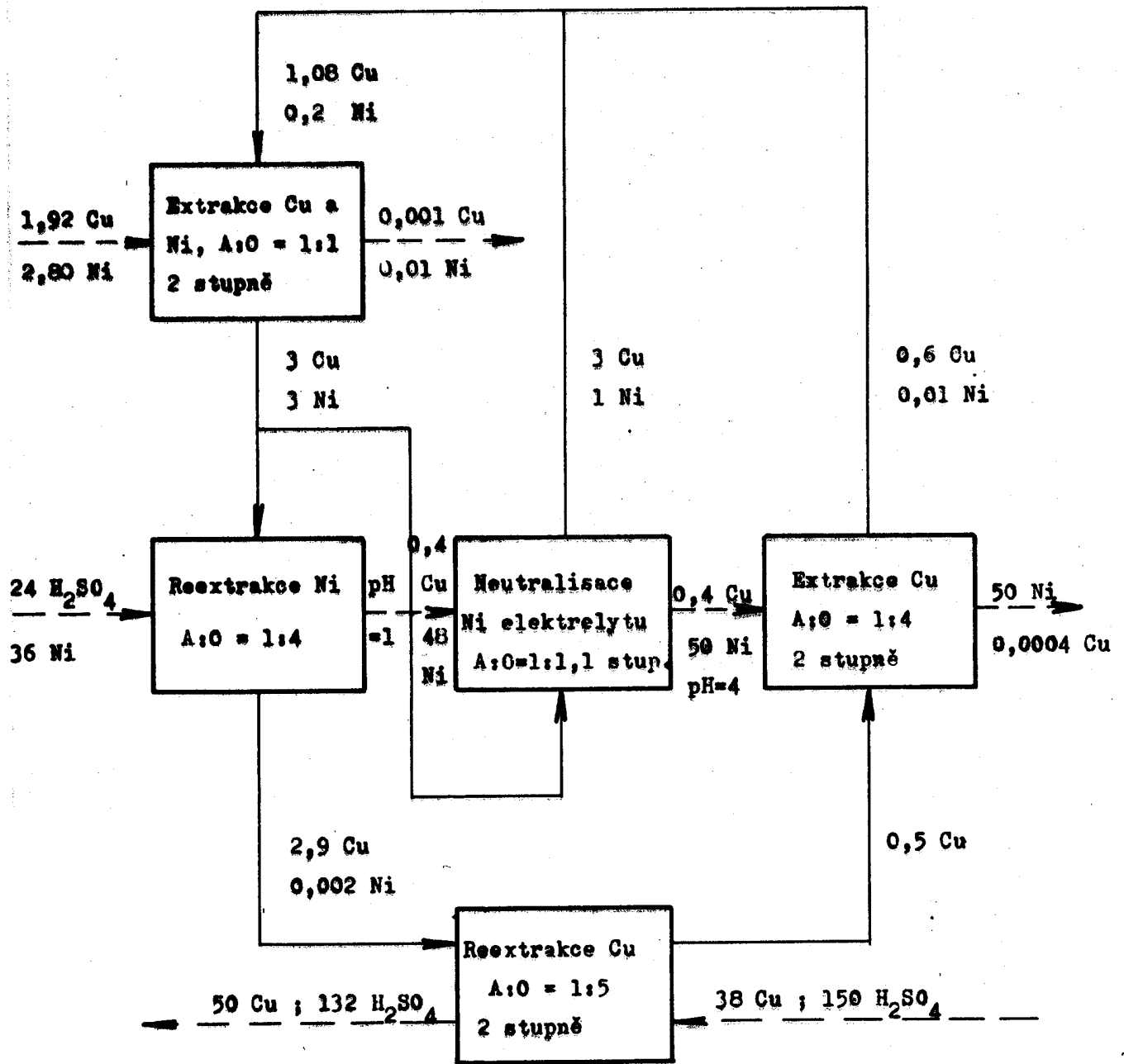
Obr.1

chelátotvorné extrakční činidlo



Obr. 1

200 g/l ABF v petroleji



Obr. 2