



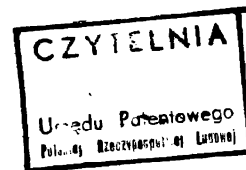
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.03.75 (P. 178458)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.10.76

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1979



Int. Cl.² C01G 51/04

Twórcy wynalazku: Tadeusz Wolski, Włodzimierz Kiszczak

Uprawniony z patentu: Akademia Medyczna, Lublin (Polska)

Sposób otrzymywania tlenków kobaltu o wysokiej czystości

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania tlenku kobaltu o wysokiej czystości stosowanych między innymi do produkcji węglików spiekanych w metalurgii proszków, materiałów ferromagnetycznych oraz katalizatorów.

Znane dotychczas metody otrzymywania tlenków kobaltu polegają na roztwarzaniu kobaltu metalicznego lub jego związków w kwasach mineralnych, zaś z otrzymanych roztworów soli tych kwasów wytrąca się w zależności od czynnika strącającego: wodorotlenek kobaltawy, hydrat tlenku kobaltowego, węglan lub zasadowy węglan, które następnie poddaje się kalcynacji w odpowiednich warunkach temperaturowych i atmosfery wypalania uzyskując w ten sposób żądany tlenek kobaltu. Wadą dotychczasowych metod było to, że zawarte zanieczyszczenia w kobalcie metalicznym lub jego połączeniach w postaci innych metali jak nikiel, miedź, cynk, żelazo i inne, roztwarzane były łącznie z kobaltem i przechodziły przez wszystkie fazy procesu do produktu końcowego. Główną przyczyną powstających trudności w stosowanych technologiach są zbliżone własności fizykochemiczne występujących obok kobaltu zanieczyszczeń.

Znane sposoby usuwania tych zanieczyszczeń były nieskuteczne i polegały między innymi na frakcjonowanym strącaniu wodorotlenku kobaltu poprzez regulację pH, bądź też ekstrakcji zanieczyszczeń, co w efekcie było procesem uciążliwym, pracochłonnym i kosztownym. Inną metodą otrzymy-

wania tlenków kobaltu o wysokiej czystości było stosowanie w procesie produkcyjnym wszystkich surowców specjalnie czystych, co również zwiększało koszty produkcyjne.

- 5 Niedogodności tych nie posiada sposób będący przedmiotem wynalazku, według którego można o-
trzymać tlenki kobaltu o wysokiej czystości z ko-
baltu metalicznego lub jego związków zawierają-
cych do 2% zanieczyszczeń, bez uprzedniego oczysz-
czania i wydzielania oczyszczonych półproduktów
10 w jednym cyklu produkcyjnym.

- Sposób według wynalazku polega na tym, że do
roztworu korzystnie o pH 2—3 uzyskanego przez
roztworzenie metalicznego kobaltu o czystości mi-
nimum 98% lub jego związków w rozcieńczonych
15 kwasach mineralnych lub ich mieszaninach, do-
daje się soli żelaza najlepiej siarczanu żelazowego,
azotanu żelazowego lub opilek żelaznych w ilości
nie przekraczającej 1% wagowych żelaza w sto-
20 sunku do użytego do reakcji kobaltu.

- Do tak uzyskanej mieszaniny dodaje się wodo-
rotlenek kobaltawy w ilości potrzebnej do uzy-
skania pH roztworu od 6,0 do 7,0 a następnie po
ogrzaniu całości do temperatury 50—100°C wpro-
wadza się odczynnik kompleksujący cynk, miedź
25 oraz inne metale ciężkie występujące w kobalcie
metalicznym jako zanieczyszczenia, najlepiej wer-
senian sodowy, dwuetylodwu tiokarbaminian sodu,
kwas rubeanowodorowy lub ich mieszaniny, po czym
30 odfiltrowuje się żelazo w postaci wodorotlenku że-

lazowego i żelazowych zasadowych soli, z którymi współwytrącają się zawarte w roztworze zanieczyszczenia w postaci niklu i manganu. Jony żelaza trójwartościowego stanowią kolektor umożliwiając współwytrącanie tych zanieczyszczeń.

Tak oczyszczony roztwór soli kobaltowej pozwala na uzyskanie z niego tlenków kobaltu i innych połączeń o czystości odczynnikowej.

W celu otrzymania tlenków kobaltu z otrzymanego przesączu po oddzieleniu wodorotlenków żelaza, niklu i manganu wytrąca się osad; wodorotlenku kobaltowego przez dodanie wodorotlenku sodu czystego lub elektrolitycznego; węglanu kobaltowego lub zasadowego węglanu kobaltowego przez dodanie obojętnego lub kwaśnego węglanu sodu; względnie osad hydratu tlenku kobaltowego przez dodanie kolejno wodorotlenku sodu i wody utlenionej.

Zastosowany czynnik kompleksujący zabezpiecza przed wytrącaniem się wodorotlenku lub węglanu cynku i miedzi w procesach strącania nierozpuszczalnych soli kobaltu.

We wszystkich wymienionych sposobach wytrącania dodawanie węglanu sodu lub ługu sodowego zakańcza się gdy roztwór osiąga pH 7,5—9,0. Otrzymany w ten sposób trudnorozpuszczalny związek kobaltu odfiltruje się i przemywa wodą zdemineralizowaną do zaniku reakcji na jony siarczanowe. Czysty związek kobaltu dwu- lub trójwartościowego w formie zawiesiny poddaje się suszeniu w suszarni rozpyłowej celem usunięcia wilgoci i częściowo wody hydratacyjnej a następnie kalcynacji znanymi metodami, bądź po odfiltrowaniu bezpośredniej kalcynacji.

Tak otrzymane produkty mogą być stosowane jako odczynniki analityczne bądź jako surowce w szeregu procesach przemysłowych.

W niektórych jednak przypadkach jak na przykład przy produkcji węglików spiekanych wymagania stawiane tlenkom kobaltu są wyższe zwłaszcza jeżeli chodzi o zawartość krzemionki i metali alkalicznych. Oczyszczony bowiem wyżej opisanym sposobem według wynalazku roztwór soli kobaltu zawierać jednak może pewne ilości zanieczyszczeń w postaci na przykład krzemionki i metali ziem alkalicznych w ilości po około 0,25% oraz żelazo w ilości nie przekraczającej 0,01%.

Dla dalszego oczyszczania roztworów soli kobaltowej po odfiltrowaniu od niej zanieczyszczeń w postaci wodorotlenku żelazowego i współwytrąconych zanieczyszczeń niklu i manganu, sposobem według wynalazku dodaje się drugiego odczynnika kompleksującego w postaci fluorku kobaltowego bądź wodnego roztworu kwasu fluorowodorowego o stężeniach 10—40% wagowych w ilościach zabezpieczających całkowite strącanie i skompleksowanie pozostałych w roztworze zanieczyszczeń to znaczy krzemionki, metali ziem alkalicznych oraz żelaza. Okazało się bowiem niespodziewanie, że dodatek fluorku kobaltowego lub roztworu kwasu fluorowodorowego zabezpiecza przed przejściem zanieczyszczeń w postaci metali ziem alkalicznych oraz niektórych innych pierwiastków jak na przykład krzemu, cyrkonu, glinu lub żelaza do dalszej

fazy procesu technologicznego na skutek wytrącania trudnorozpuszczalnych osadów lub powstawania trwałych kompleksów nie ulegających współwytrącaniu podczas wytrącania nierozpuszczalnych połączeń kobaltu. Wytrącające zanieczyszczenia odfiltruje się a uzyskany przesącz poddaje dalszej obróbce sposobem opisanym wyżej.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie produktu o wysokiej czystości w jednym cyklu produkcyjnym, przy użyciu prostej aparatury i przy małym nakładzie pracy. Ponadto wytrącanie hydratu tlenku kobaltowego pozwala na całkowite wydzielenie jonów kobaltowych z uwagi na bardzo mały iloczyn rozpuszczalności tego osadu rzędu 10^{-45} , a przez to na zmniejszenie strat produkcyjnych i ochronę naturalnego środowiska.

Przykład I. Do emaliowanego reaktora o pojemności 500 litrów zawierającego 100 kg kobaltu metalicznego o czystości 99% daje się 100 kg wody, a następnie porcjami kwas siarkowy techniczny 90% w ilości 180 kg. Szybkość dodawania i wielkość porcji kwasu siarkowego zależna jest od szybkości reakcji, tak by zawartość reaktora nie przegrzewała się zbyt, co może doprowadzić do wykipienia roztworu. Po dodaniu całości kwasu siarkowego dodaje się 25 kg stężonego 67% kwasu azotowego. Po zakończeniu reakcji roztwarzania uzupełnia się reaktor do 70% objętości gorącą wodą i dodaje bezwodny siarczan żelazowy w ilości 2 kg oraz 20 kg 20%-owej zawiesiny wodnej wodorotlenku kobaltowego do uzyskania pH roztworu 6,5, po czym dodaje się roztwory wodne zawierające 0,5 kg wersenianu sodu i 0,4 kg dwuetylodwutiokarbaminianu sodu. Roztwór ogrzewa się do temperatury 80°C przez 1 godzinę, a następnie pozostawia do ostudzenia, po czym poddaje filtrowaniu.

Uzyskany roztwór rozdziela się w równych częściach do dwóch reaktorów o pojemności 500 litrów i dodaje elektrolityczny 40% wodorotlenek sodu w ilości po 185 kg, do całkowitego strącania jonów kobaltowych, uzyskując pH roztworu 8,5. Do obydwu reaktorów zawierających zawieszynę wodorotlenku kobaltowego dodaje się następnie przy włączonym mieszadle małymi porcjami wodę utlenioną 30% w ilości po 50 kg na reaktor, uważając by reakcja nie przebiegała zbyt gwałtownie. Po zakończeniu reakcji osad przemywa się przez dekantację wodą zdemineralizowaną do zaniku reakcji na jony siarczanowe. Przemytą zawieszynę hydratu tlenku kobaltowego podaje się na suszarnię rozpyłową w celu wysuszenia i częściowej dehydratacji. Otrzymany czarny proszek wypala się w naczyńkach emaliowanych w temperaturze 400°C przez okres 1,5 godziny. Uzyskano 128,6 kg produktu o wzorze Co_3O_4 zawierającego następujące zanieczyszczenia: metale ciężkie strącone H_2S w przeliczeniu na Cu^{+2} — 0,007%, nikiel — 0,08%, żelazo — 0,01%, metale ziem alkalicznych w postaci siarczanów — 0,3%, krzemionka — 0,25%.

Przykład II. Do roztworu uzyskanego po odfiltrowaniu osadu i dodaniu do mieszaniny reakcyjnej wersenianu sodu i dwuetylodwutiokarbaminianu sodu jak w przykładzie I dodaje się kwas fluorowodorowy 40% w ilości 1,2 kg, a następnie roztwór ogrzewa się przeponowo w reaktorze do

temperatury 90°C przez okres 2 godzin. Po oziębieniu do temperatury pokojowej całość roztworu filtruje się ponownie. Roztwór ten jak w przykładzie I rozdziela się w równych częściach do dwóch reaktorów o pojemności 500 litrów i postępuje dalej analogicznie jak w przykładzie I.

Uzyskano 128,6 kg produktu Co_3O_4 o czystości: metale ciężkie — jak w przykładzie I, za wyjątkiem Fe, którego zawartość spadła do 0,005%, krzemionka — 0,05%, metale ziem alkalicznych w postaci siarczanów — 0,15.

Przykład III. Do 50 kg mieszaniny oczyszczonej kwasem fluorowodorowym jak w przykładzie II dodaje się 53 kg ługu sodowego elektrolitycznego, to jest w ilości pozwalającej na całkowite wytrącenie jonów kobaltowych i uzyskanie pH — 8,5. Otrzymaną zawieszynę osadu wodorotlenku kobaltowego filtruje się a osad przemywa wodą zdemineralizowaną na prasie filtracyjnej do zaniku reakcji na jony siarczanowe. Przemyty osad przenosi się do naczyń emaliowanych i wypala w temperaturze 600—640°C przez okres 2,5 godziny uzyskując 18,6 kg produktu o wzorze Co_2O_3 i o czystości jak w przykładzie II.

Przykład IV. Do 50 kg produktu oczyszczonego kwasem fluorowodorowym jak w przykładzie II dodaje się mieszaninę zawierającą 5,3 kg ługu sodowego elektrolitycznego 40% i 76 kg węglanu sodu 30%. Otrzymany osad odfiltrowuje się, przemywa wodą zdemineralizowaną do zaniku jonów siarczanowych. Przemyty osad przenosi się do naczyń emaliowanych i wypala w temperaturze 600—640°C przez okres 2,5 godziny uzyskując 18,5 kg produktu o wzorze Co_2O_3 i o czystości jak w przykładzie II.

Przykład V. Do reaktora jak w przykładzie I dodano metaliczny kobalt w ilości 100 kg i roztwarzano w mieszaninie kwasu siarkowego i azotowego jak w przykładzie I. Po zakończonym roztwarzaniu reaktor uzupełniono do 70% objętości gorącą wodą a następnie dodano azotan żelazowy w ilości 1,5 kg oraz 20 kg 20% wolnej zawiesziny wodorotlenku kobaltowego do uzyskania pH roztworu 6,8, po czym dodano roztwory wodne odczynnika kompleksującego złożonego z 0,6 kg wer-

senianu sodu oraz 0,3 kg kwasu rubeanowodorowego.

Całość roztworu ogrzano do temperatury 90°C przez okres 1,5 godziny a następnie po ostudzeniu 5 odfiltrowano, zaś przesącz poddano dalszej przeróbce, jak w przykładzie I.

Uzyskano 128,3 kg produktu o wzorze CO_3O_4 zawierającego następujące zanieczyszczenia: metale ciężkie strącone H_2S w przeliczeniu na Cu^{+2} — 0,005%, nikiel — 0,05%, żelazo — 0,01%, metale ziem alkalicznych w postaci siarczanów — 0,3%, krzemionka — 0,19%.

Zastrzeżenia patentowe

15 1. Sposób otrzymywania tlenków kobaltu o wysokiej czystości przez roztwarzanie kobaltu metalicznego lub jego związków w kwasach mineralnych, następnie wytrącanie w zależności od odczynnika strącającego wodorotlenku kobaltowego, hydratu tlenku kobaltowego, węglanów lub zasadowych wę-
20 glanów kobaltu, które poddaje się kalcynacji do tlenków, **znamienny tym**, że do roztworu soli lub mieszaniny soli kobaltu, korzystnie o pH 2—3 dodaje się soli żelazowych lub żelaza metalicznego w
25 ilości do 1% w przeliczeniu na wagę użytego kobaltu, następnie uzyskaną mieszaninę doprowadza się do pH 6,0—7,0 przez dodanie wodorotlenku kobaltowego i po ogrzaniu do temperatury 50—100°C wprowadza się do niej roztwór od-
30 czynnika kompleksującego cynk, miedź oraz inne występujące w kobalcie metale ciężkie, po czym po oddzieleniu powstałego osadu wodorotlenku żelazowego oraz współwytrąconych połączeń niklu i manganu, z roztworu w zależności od wymaganej czystości tlenku kobaltu, albo w znany sposób
35 wytrąca się sole kobaltu, które poddaje się dalszej przeróbce do tlenków, korzystnie po uprzednim wysuszeniu w suszarni rozpyłowej, albo dodaje się do roztworu odczynnik kompleksujący krzemionkę,
40 metale ziem alkalicznych i żelazo, po czym po odsączeniu z roztworu wytrąca się sole kobaltu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do kompleksowania krzemionki, metali ziem alkalicznych i żelaza stosuje się fluorek kobaltowy lub
45 kwas fluorowodorowy o stężeniu 10—40%.