



ORAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

262800
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 22 B 23/04

(22) Prihlášené 09 12 87
(21) (PV 8990-87.I)

(40) Zverejnené 16 08 88

(45) Vydané 15 06 89

(75)

Autor vynálezu

VRANKA FRANTIŠEK RNDr., HOLIČKA RUDOLF ing., CSc.,
MIŠŮT VLADIMÍR ing., CSc., SEREĎ, LEVÁK VLADIMÍR, ŠOPORŇA

(54) Spôsob výroby práškoveho kobaltu

1

2

Na vodnú suspenziu práškoveho kobaltu do koncentrácie 0,1 M, antrachinónu do 0,001 M a zásaditého uhličitanu kobaltnatého s koncentráciou kobaltu 0,34 až 1 M sa pôsobí plynným vodíkom pri jeho parciálnom tlaku 3,5 MPa a teplote 170 až 190 °C za miešania suspenzie. Zásaditý uhličitan kobaltnatý sa pripraví zrážaním 0,25 M až 1 M síranu kobaltnatého, 1 až 3 M uhličitanom sodným s definovanou rýchlosťou zrážania pri teplote 60 °C. Produkt je vhodný najmä ako pojivová fáza pri výrobe spekaných karbidov, ale je možné použiť ho všade tam, kde je žiadúce, aby prášok mal nízku priemernú veľkosť častíc a vyrovnanú distribúciu častíc približne guľovitého tvaru.

Vynález rieši spôsob výroby práškoveho kobaltu so špecifickými fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami, vhodný hlavne pre výrobu spekaných karbidov.

Práškový kobalt s vhodnými fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami, používaný pri výrobe spekaných karbidov, sa v súčasnosti vyrába prevažne pyrometalurgicky, a to buď redukciou zlúčenín kobaltu, ako sú oxid, hydroxid, uhličitan, mravčan, šfavelan vodíkom pri teplote 400 až 900 °C, alebo pyrolýzou mravčanu alebo šfavelanu kobaltnatého pri 300 až 700 °C.

Ďalej sú známe hydrometalurgické spôsoby výroby, keď sa práškový kobalt získava redukciou zlúčenín kobaltu z ich vodných roztokov a suspenzií vodíkom v autokláve za zvýšenej teploty a tlaku. Produkty vyrobené týmito postupmi nemajú vhodné fyzikálne alebo chemické vlastnosti pre ich použitie pri výrobe spekaných karbidov.

Nevýhody pyrometalurgického spôsobu výroby práškoveho kobaltu spočívajú vo zvýšenej prašnosti pri manipulácii so zdravie škodlivými zlúčeninami kobaltu, ktoré sú východnou surovinou pre redukciu. Na dosiahnutie potrebnej chemickej čistoty produktu sa pri doteraz využívaných postupoch pred samotnou redukciou používajú špeciálne rafinačné postupy na odstránenie prímiesnych prvkov. Aby sa dosiahla potrebná jemnosť prášku, je potrebné používať nákladné postupy na prípravu vhodných zlúčenín kobaltu ako medziproduktu.

Vyššie uvedené nedostatky nemá spôsob výroby práškoveho kobaltu podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že zásaditý uhličitan kobaltnatý sa redukuje vo vodnom prostredí vodíkom za zvýšenej teploty a tlaku, v prítomnosti katalyzátora na práškový kobalt so špecifickými fyzikálnymi vlastnosťami.

Zásaditý uhličitan kobaltnatý, ktorý sa používa pri spôsobe podľa vynálezu, sa pripraví zrážaním roztoku síranu kobaltnatého o koncentrácii do 1,35 M uhličitanom sodným o koncentrácii do 3,5 M s výhodou 2 M, pri teplote oboch roztokov 55 až 65 °C. Rýchlosť pridávania uhličitanu sodného je 1,65 mólu Na_2CO_3 na mól CoSO_4 za hodinu. Na úplné vyzrážanie iónov kobaltu je potrebný päťpercentný mólový prebytok uhličitanu voči kobaltu. Po pridaní celého množstva uhličitanu sodného sa suspenzia vymiešava 20 minút pri teplote 80 °C a vyzrážaný zásaditý uhličitan kobaltnatý s prímiesou síranových iónov sa oddelí od matečného roztoku síranu sodného.

Zo zásaditého uhličitanu kobaltnatého sa pripraví suspenzia v deionizovanej vode tak, aby koncentrácia kobaltu bola minimálne 0,34 M. Koncentrácia kobaltu je závislá od spôsobu a intenzity miešania v autokláve. V autokláve s intenzívnym rotačným miešaním môže dosiahnuť hodnotu 1 M. Do suspenzie zásaditého uhličitanu kobaltnatého sa pridá katalyzátor, najlepšie antrachinón

— $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ do koncentrácie 0,001 M. Na skrátenie indukčnej periódy sa môže pridať práškový kobalt do koncentrácie 0,1 M, s výhodou 0,017 M. Z voľného objemu nad suspenziou sa pomocou vodíka — H_2 alebo dusíka — N_2 odstráni kyslík — O_2 a za stáleho miešania sa obsah autoklávu vyhrieva. Po dosiahnutí teploty 170 až 190 °C sa nadávkou je vodík — H_2 na hodnotu jeho parciálneho tlaku 3,0 až 3,5 MPa. Koniec redukcie je identifikovaný ukončením spotreby vodíka — H_2 a ustálením tlaku v autokláve. Za týchto podmienok vzniká produkt požadovaných vlastností, ktorý po odfiltrovaní, premytí deionizovanou vodou, premytí etanolom a vysušení pri 105 až 150 °C sa balí a expeduje. Navrhovaný spôsob bol odskúšaný v autoklávoch o objeme 45 dm^3 a 1 m^3 a získaný prášok bol podrobený skúškam pre jeho použitie na výrobu spekaných karbidov viacerých typov u ich výrobcu. Testovacie skúšky poskytli kladné výsledky a potvrdili oprávnenosť použitej technológie.

Výhodou spôsobu podľa vynálezu je, že sa odstraňuje manipulácia so zdravie škodlivými zlúčeninami kobaltu vo forme práškov. Redukcia prebieha rýchlo, pričom súčasne s redukčným procesom prebieha rafinácia od niektorých nečistôt, ktoré sú obsiahnuté v zásaditom uhličitanu kobaltnatom. Odrafinováva sa až 90 % z obsahu prvkov Zn, Mn, Si, Al; až 100 % z obsahu prvkov Ca, Mg, K, Na. Práškový kobalt vyrobený podľa vynálezu vykazuje fyzikálne vlastnosti, ktoré sú výhodné pri jeho použití v spekaných karbidoch. Má priemernú veľkosť častíc, vyjadrenú Fisherovým číslom, v rozmedzí 1,2 až 2,0 μm , sypanú hmotnosť v rozmedzí 0,5 až 1,5 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Jednotlivé častice majú guľovitý tvar a prášok má vyrovnanú distribúciu častíc. Pri použití práškoveho kobaltu vyrobeného podľa vynálezu sa znižuje doba mletia a zvyšuje sa homogenita zmesi karbidu volfrámu — WC a kobaltu, čo sa priaznivo odráža na intenzite procesu a kvalite výsledného produktu. Ostatné fyzikálne vlastnosti sú v hodnotách spĺňajúcich požiadavky na práškový kobalt pre spekané karbidy.

Príklad 1

6 kg vlhkého zásaditého uhličitanu kobaltnatého, pripraveného podľa uvedeného postupu, s analýzou sušiny v hmotnostných percentách: Co 45,2; Ni 0,133; Fe 0,013; Mn 0,005; Ca 0,112; Mg 0,026; Si 0,005 bolo rozrmutovaných v deionizovanej vode na objem 25 l suspenzie, bolo pridaných 150 g práškoveho Co a 2,5 g antrachinónu. Redukcia sa realizovala v autokláve s objemom 45 dm^3 s kotvovým miešadlom.

Podmienky redukcie:

Koncentrácia Co v suspenzii	0,45 M
Teplota redukcie	185 °C
Parciálny tlak H_2	3,5 MPa
Doba redukcie	6 min.
Otáčky miešadla	225 min^{-1}

Získaný práškový kobalt obsahuje v percentách: Ni 0,307; Fe 0,034; Mn 0,0003; Ca 0,001; Mg 0,001; Si 0,0046; Na 0,001. Priemerná veľkosť častíc, vyjadrená Fisherovým číslom, bola $1,75 \mu\text{m}$, sypná hmotnosť $0,97 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, merný povrch BET $2,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Príklad 2

118,5 kg vlhkého zásaditého uhličitanu kobaltnatého, pripraveného podľa uvedeného postupu, s analýzou sušiny v hmotnostných percentách Co 53,21; Ni 0,254; Fe 0,009; Mn 0,327; Ca 0,358; Mg 0,156; Si 0,049; Na 0,952 bolo rozrmutovaných v deionizovanej vode na objem 350 litrov suspenzie, pridaných 700 g práškového kobaltu, 70 g antra-

chinónu. Redukcia sa realizovala v autokláve s objemom 1 m^3 s turbínovým miešadlom.

Podmienky redukcie:

Koncentrácia kobaltu v suspenzii	0,76 M
Teplota redukcie	180°C
Parciálny tlak H_2	3,5 MPa
Doba redukcie	40 min.
Otáčky miešadla	700 min^{-1}

Získaný práškový kobalt obsahuje v percentách: Ni 0,466; Fe 0,0132; Mn 0,008; Ca 0,001; Mg 0,002; Si 0,01; Na 0,001; O 0,78. Priemerná veľkosť častíc, vyjadrená Fisherovým číslom, je $1,45 \mu\text{m}$, sypná hmotnosť $0,98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, merný povrch BET $4,58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby práškového kobaltu vyznačený tým, že sa k vodnej suspenzii zásaditého uhličitanu kobaltnatého s koncentráciou 0,34 — 1 M kobaltu ako zásaditý uhličitan pridá katalyzátor antrachinón do koncentrácie 0,001 M a práškový kobalt do koncentrácie 0,1 M a na vzniknutú suspenziu sa pôsobí za miešania pri teplote 170 až 190°C plynným vodíkom pri jeho parciálnom tlaku 3,0 až 3,5 MPa.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačený tým, že sa pri redukcii používa zásaditý uhličitan

kobaltnatý pripravený zo síranu kobaltnatého o koncentrácii 0,25 — 1 M zrážaním uhličitanom sodným o koncentrácii 1 — 3 M pri teplote 60°C , rýchlosti pridávania 1,65 mólu uhličitanu sodného na mól kobaltu za hodinu, s dobou vymiešania 20 minút na teplote 80°C .

3. Spôsob podľa bodu 1 a 2 vyznačený tým, že ako katalyzátor sa používa antrachinón do jeho koncentrácie v suspenzii 0,001 M.