

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

147371

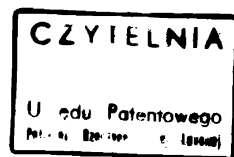
Patent dodatkowy
do patentu nr 127 180

Zgłoszono: 86 06 27 (P. 260 356)

Pierwszeństwo: —

Zgłoszenie ogłoszono: 88 04 28

Opis patentowy opublikowano: 89 09 30



Int. Cl.⁴ C01G 53/10
C22B 23/04

Twórcy wynalazku: Piotr Drag, Jeremi Pawłowski, Stanisław Jusiak,
Krzysztof Kuśpił, Henryka Chwalik, Zbigniew Żuchowski,
Grażyna Pisarczyk, Henryk Batorski

Uprawniony z patentu: Lubelskie Zakłady Przemysłu Nieorganicznego "Permedia", Lublin;
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin (Polska)

SPOSÓB OCZYSZCZANIA SIARCZANU NIKLU, ZWŁASZCZA POWSTAJĄCEGO W PROCESIE ELEKTRORAFINACJI MIEDZI HUTNICZEJ

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania siarczanu niklu, zwłaszcza powstającego w procesie elektorafinacji miedzi hutniczej, będący udoskonaleniem sposobu według patentu głównego nr 127 180.

Sposób oczyszczania siarczanu niklu według patentu głównego, polega na tym, że roztwór siarczanu niklu uzyskany przez ługowanie surowca gorącą wodą, najpierw alkalizuje się węglanem lub wodorotlenkiem wapnia lub niklu w postaci 30 - 60% zawiesiny i następnie po podgrzaniu roztworu do temperatury 80 - 95°C dodaje się przemienne czynnik utleniający, zwłaszcza wodę utlenioną o stężeniu 6 - 8% oraz stosowany środek alkalizujący w ilości do zmiany barwy mieszaniny z zielonej na brązową, po czym roztwór odfiltrowuje się, osad przemywa się gorącą wodą.

Zabieg ten ma na celu usunięcie takich zanieczyszczeń jak żelazo, arsen, antymon, odczęściowo glin i wapń. Jony miedzi usuwa się w ten sposób, że filtrat główny, po oddzieleniu osadu, ogrzewa się do temperatury 70 - 90°C i przy zawartości miedzi niższej od 0,05% zadaje się kwasem fluorowodorowym, korzystnie o stężeniu 6 - 8%, w ilości do powstania pierwszego zmetnienia, po czym utrzymując temperaturę, dodaje się przy ciągłym mieszaniu, zawiesinę 30 - 60% węglanu lub wodorotlenku niklu do uzyskania pH 4,5 - 6,5, korzystnie 5,5. Wydzielony osad odfiltrowuje się, z przesączu wykrystalizowuje siarczan niklu, natomiast, gdy zawartość miedzi w filtracie głównym wynosi ponad 0,05% roztwór przed zadaniem kwasem fluorowodorowym doprowadza się do pH 5,3 - 5,6 stosowanymi środkami alkalizującymi, odfiltrowuje wytrącony osad i do filtratu wprowadza się kwas fluorowodorowy.

Metoda powyższa mimo niewątpliwych zalet, takich jak skuteczne oczyszczanie z domieszek żelaza, arsenu, antymonu, magnezu i wapnia, posiada pewne niedogodności, a mianowicie przy dużej zawartości miedzi w surowcu trudno uzyskać jest jej stężenie poniżej 0,05% optymalne dla tego etapu oczyszczania, nawet doprowadzając do pH 5,3 - 5,6 opisywanym sposobem. W tych

warunkach następuje również współstrącanie się niklu i osad należy zawracać do ługowania celem uniknięcia strat. Ponadto tworzą się trudnofiltrowalne, koloidalne osady zasadowych węglanów miedzi, które wskutek wprowadzonego kwasu fluorowodorowego ponownie przechodzą do roztworu. Dlatego należy dodawać znacznie wyższe od przewidywanych ilości wodorotlenku lub węglanu niklu do uzyskania określonego stężenia jonów miedzi, co znacznie pogarsza filtrację osadów fluorków wapnia i magnezu. W osadzie występują ponadto duże ilości nierozpuszczalnych związków niklu i z tego względu osad należy zawracać do ponownego przerobu.

Wynalazek rozwiązuje zagadnienie usuwania z roztworów siarczanu niklu jonów miedzi do zawartości 0,001% oraz głębszego oczyszczania roztworu od domieszek żelaza.

Sposób według wynalazku polega na tym, że proces strącania czynnikiem utleniającym wprowadzonym przemiennie ze środkiem alkalinizującym, prowadzi się przy pH nie przekraczającym 4,0, po czym filtrat główny po oddzieleniu osadu i ogrzaniu do temperatury 70 - 80°C, alkalinizuje się ostrożnie dozując, węglanem lub wodorotlenkiem wapnia do pH 4,8 - 5,0 i mieszaninę poddaje się starzeniu osadu przez około 2 godziny. Następnie po oddzieleniu osadu, filtrat ogrzewa się do temperatury 80 - 85°C i alkalinizuje się 20 - 30% zawiesiną wodorotlenku lub tlenku wapnia do uzyskania pH 6,0 - 6,2, po czym oddzielony osad ewentualnie zawraca się do alkalinizowania roztworu w procesie wytrącania żelaza, natomiast filtrat ogrzewa się do temperatury 80 - 85°C i zadaje w znany sposób kwasem fluorowodorowym oraz zawiesiną węglanu lub wodorotlenku niklu do uzyskania pH 4,0 - 5,5, korzystnie 4,5. Wydzielony osad nie zawierający współstrącanego niklu odfiltrowuje się a z przesączu wykryształizowuje w znany sposób siarczan niklu.

Podany sposób umożliwia usunięcie jonów miedzi niezależnie od ich pierwotnego stężenia do zawartości 0,0015% i żelaza do 0,001%, a ponadto jako produkt finalny uzyskuje się dobrze filtrowalne kryształy.

P r z y k ł a d. 20 kg surowego, stałego siarczanu niklu zadano w reaktorze 80 dm³ gorącej wody i ciągle mieszając ogrzewano w temperaturze 80°C przez 6 godzin. Nie przerywając ogrzewania i mieszania dodawano stopniowo zawiesinę 4,0 kg węglanu wapnia w 10 dm³ wody, uzyskując pH 3,7. Następnie utrzymując temperaturę w granicach 85 - 90°C, dolewano porcjami na zmianę: 1 dm³ wody utlenionej i 0,3 kg węglanu wapnia w 1 dm³ wody. Po 25 minutach osad odfiltrowano, przemyto gorącą wodą do zaniku zielonej barwy filtratu, a następnie do gorącego filtratu o temperaturze 75°C dodawano zawiesinę 0,2 kg CaCO₃ w 0,7 dm³ wody, wyłączając po 10 minutach grzanie. Uzyskano pH roztworu 4,9. Mieszaninę pozostawiono na 2 godziny.

Po odfiltrowaniu osadu, filtrat ogrzano do temperatury 70 - 80°C i zadano 0,3 kg tlenku wapnia w 1,5 dm³ wody. Uzyskano pH roztworu 6,1. Po odfiltrowaniu osadu, filtrat ogrzano do temperatury 85°C, wprowadzono na dno naczynia reakcyjnego 3 kg 6% kwasu fluorowodorowego, po czym mieszając dodawano w sposób ciągły zawiesinę 8 kg węglanu niklu o konsystencji śmietany do uzyskania pH 4,5. Po 1 godzinie odfiltrowano osad a z filtratu wykryształizowano czysty NiSO₄. Otrzymano 19,6 kg NiSO₄ · 7 H₂O o zawartości zanieczyszczeń: Fe - 0,001%, Cu - 0,001%, Ca - 0,06%, Mg - 0,001%, Pb - 0,001%

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób oczyszczania siarczanu niklu, zwłaszcza powstającego w procesie elektrolizacji miedzi hutniczej, przez ługowanie siarczanu niklu z surowca gorącą wodą i usuwanie z roztworu zanieczyszczeń najpierw przez alkalinizowanie i wprowadzanie czynnika utleniającego przemiennie ze środkiem alkalinizującym, następnie traktowanie filtratu kwasem fluorowodorowym i zawiesiną węglanu lub wodorotlenku niklu do określonego pH, odfiltrowanie osadu i krystalizację siarczanu niklu z roztworu według patentu głównego nr 127 180, z n a m i e n n y t y m, że czynnik utleniający dodawany przemiennie ze środkiem alkalinizującym wprowadza się do uzyskania pH nie przekraczającego 4,0, po czym filtrat główny, po oddzieleniu osadu i ogrzaniu do temperatury 70 - 80°C alkalinizuje się, ostrożnie dozując, węglanem lub wodorotlenkiem wapnia do pH 4,8 - 5,0 i mieszaninę poddaje się starzeniu osadu przez około

2 godziny, następnie osad oddziela się, a filtrat ogrzewa się do temperatury $80 - 85^{\circ}\text{C}$ i alkalizuje się 20 - 30% zawiesiną wodorotlenku lub tlenku wapnia do uzyskania pH 6,0 - 6,2, po czym oddzielony osad ewentualnie zawraca się do alkalizowania roztworu w procesie wytrącania żelaza, natomiast filtrat ogrzewa się do temperatury $80 - 85^{\circ}\text{C}$ i zadaje w znany sposób kwasem fluorowodorowym oraz zawiesiną węglanu lub wodorotlenku niklu do uzyskania pH 4,0 - 5,5 korzystnie 4,5, po czym wydzielony osad odfiltrówuje się a z przesączu wykry-stalizowuje w znany sposób siarczan niklu.