



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

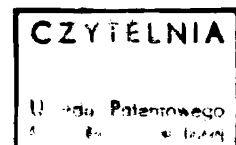
Zgłoszono: 80.11.13 (P. 227832)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82.05.24

Opis patentowy opublikowano: 1985 12 30

CO16 33/10
Int. Cl.³ //C22B 23/04



Twórcy wynalazku: Jeremi Pawłowski, Piotr Drag, Mirosław Kiec,
Andrzej Statkiewicz, Zdzisław Honcz, Mirosław Szewczyk,
Zbigniew Hubicki, Stanisław Jusiak

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 elektrorafinacji miedzi hutniczej, umożliwiający uzyskanie produktu o czystości odpowiedniej dla potrzeb przemysłu elektrochemicznego.

Siarczan niklu, jeden z ważniejszych produktów ubocznych procesu elektrorafinacji miedzi hutniczej stanowi jednocześnie cenny surowiec nadający się do stosowania w wielu gałęziach przemysłu, po uprzednim oczyszczeniu do wymaganej danym procesom technologicznym czystości. Najczęściej towarzyszącymi zanieczyszczeniami są miedź, żelazo, kobalt, ołów, magnez, wapń, glin, arsen, antymon, sód itp.

W zależności od przeznaczenia siarczanu niklu i wymaganych norm technologicznych, stosowane są różne metody oczyszczania soli niklu, ograniczające się jednak do usunięcia lub zmniejszenia zawartości tylko niektórych zanieczyszczeń.

Z opisu patentowego ZSRR nr 245 056 znany jest sposób usuwania magnezu i wapnia z roztworu siarczanu niklu przez działanie kwasem ortofosforowym i fluorkiem sodu.

Wytrącony osad zawierający fluorki wapnia magnezu oraz fluoran niklu jako nośnik odfiltruje się, a z roztworu wykrystalizowuje siarczan niklu. Opisanym sposobem uzyskuje się siarczan niklu o ograniczonej przydatności ze względu na to, że sposób nie zapewnia usunięcia innych zanieczyszczeń zawartych w surowcu.

Dodatkową niedogodnością metody jest zanieczyszczenie produktu jonami sodowymi wprowadzanymi z fluorkiem sodu.

Domieszki cynku z siarczanu niklawego usunąć można przez wytrącanie ich za pomocą urotropiny, co znane jest z opisu patentowego PRL nr 80 671.

Jony miedzi od jonów niklu w roztworach wodnych oddziela się przez ich ekstrakcję za pomocą hydroksyoksymów metodami znanymi między innymi z opisu patentowego PRL nr 111 448.

Siarczan niklu z elektrolitu uzyskanego po elektrolitycznej rafinacji miedzi oczyszcza się sposobami znanymi między innymi z opisów patentowych PRL nr 84 609, 113 880.

Według patentu 84 609, zanieczyszczenia takie jak miedź, antymon, ołów i bizmut usuwa się przez traktowanie surowego siarczanu niklu siarczkiem niklawym, który wytrąca wymienione zanieczyszczenia. Pozostałe zanieczyszczenia stanowią w dalszym ciągu problem.

Sposób znany z opisu patentowego PRL nr 113 880 polega na działaniu na roztwór nieoczyszczonego siarczanu niklu mlekiem wapiennym i powietrzem co prowadzi do usunięcia żelaza. Miedź wydziela się dodatkiem środka alkalizującego, a kobalt utlenia się nadsiarczanem potasu. Sposób nie zapewnia usunięcia innych zanieczyszczeń co ogranicza jego stosowanie.

Najbardziej zbliżony stanem techniki jest sposób polegający na frakcjonowaniu w ściśle określonych warunkach usuwania zanieczyszczeń towarzyszących siarczanowi niklu.

Podanym sposobem surowy siarczan niklu ługuje się z surowca gorącą wodą, po czym roztwór doprowadza się kilkakrotnie do określonego, każdorazowo innego pH przy pomocy środka alkalizującego, a nie zanieczyszczającego środowiska reakcji z dodatkiem przy niektórych frakcjach czynnika utleniającego. po zakończeniu procesu strącania, roztwór przepuszcza się przez złożę jonitu chelatującego, a wyciek z kolumny poddaje się krystalizacji.

Stosowanymi w podanym sposobie środkami alkalizującymi są węglań lub wodorotlenek niklu lub wapnia lub roztwór kwaśnego węglanu sodu, jako utleniacza stosuje się wodę utlenioną.

Opisana metoda, aczkolwiek umożliwia głębokie usunięcie wszystkich zanieczyszczeń, to jednak posiada szereg niedogodności, do których przede wszystkim należy zaliczyć powstawanie dużych ilości ścieków zawierających siarczan sodu, zanieczyszczających środowisko naturalne.

Stosowane do alkalizacji związki sodu powodują ponadto zanieczyszczenie roztworu oczyszczonego. Również stosowana w trakcie dalszego procesu alkalizacja roztworu siarczanu niklu do pH 6,6–6,9 powoduje współstrącanie niklu z wydzielanymi zanieczyszczeniami co zwiększa straty niklu.

Sposób wg wynalazku rozwiązuje podane niedogodności, umożliwiając uzyskanie w jednym ciągu technologicznym, przy znacznie skróconym procesie postępowania oraz metodą bezściekową uzyskanie siarczanu niklu zgodnego z wymogami norm dopuszczających go do stosowania zwłaszcza w przemyśle elektrochemicznym.

Według wynalazku, z wylugowanego gorącą wodą znanymi sposobami siarczanu niklu wytrąca się część zanieczyszczeń takich jak żelazo, arsen, antymon częściowo glin, wapń, ołów, przez alkalizowanie roztworu węglanem lub wodorotlenkiem wapnia lub niklu w postaci 30–60% zawiesiny do uzyskania pH 3,8–4,5 i następnie po podgrzaniu roztworu do temperatury 80–95°C, przemienne dodawanie porcjami środka utleniającego zwłaszcza wody utlenionej korzystnie 6–8% oraz stosowanego środka alkalizującego, korzystnie w stosunkach molowych około 1 : 2 w ilości do zmiany barwy mieszaniny z zielonej na brązową. Roztwór odfiltrowuje się, osad przemycza się gorącą wodą, filtrat główny ogrzewa się do temperatury 70–90°C i przy zawartości miedzi niższej od 0,05% zadaje się kwasem fluorowodorowym, korzystnie o stężeniu 4–6% w ilości do powstania pierwszego zmętnienia, po czym utrzymując temperaturę dodaje się przy ciągłym mieszanii zawiesinę 20–50% węglanu lub wodorotlenku niklu, do uzyskania pH 4,5–6,5, korzystnie 5,5. Wydzielony osad odfiltrowuje się, a z przesączu wykrystalizowuje siarczan niklu.

Czystość uzyskanego produktu: Fe — 0,001%, Cu — 0,0025%, Ca — 0,006%, Mg — 0,01%, Pb — 0,001%.

Wydajność 90–95%.

W przypadku, gdy przesącz po oddzieleniu osadu zawierającego wymienione zanieczyszczenia w postaci żelaza, arsenu, antymonu, częściowo glinu, wapnia i ołowiu, zawiera miedź w ilościach większych od 0,05% wówczas roztwór przed zadaniem kwasem fluorowodorowym doprowadza się do pH 5,3–5,6 stosowanymi środkami alkalizującymi i oddziela się wytrącony osad.

Przykład: 20 kg surowego stałego siarczanu niklu otrzymanego przez odparowanie zużytego elektrolitu zadano w reaktorze 80 dm³ gorącej wody i ciągle mieszając ogrzewano w temperaturze 60–80°C przez 6 godzin. Nie przerywając ogrzewania i mieszania, dodawano stopniowo zawiesinę 4,2 kg węglanu wapnia w 10 dm³ wody, uzyskując pH = 4,0. Następnie utrzymując temperaturę w granicach 85–90°C, dolewano porcjami na zmianę 1 dm³ 8% H₂O₂ i 0,4 kg węglanu

wapnia w $1,5\text{ dm}^3$ wody. Po 20 minutach osad odfiltrowano przemywając go gorącą wodą do zaniku zielonej barwy filtratu. Do gorącego filtratu dodawano zawiesinę $0,3\text{ kg CaCO}_3$ w $0,6\text{ dm}^3$ wody wyłączając po 10 minutach grzania. Uzyskano pH roztworu $= 5,4$. Po $1/2$ godziny, gdy temperatura spadła do 50°C , odfiltrowano osad, przemywając go niewielką ilością wody.

Filtrat ogrzano do 80°C i wprowadzono na dno naczynia reakcyjnego 3 kg 6% kwasu fluorowodorowego, po czym mieszając dodawano w sposób ciągły zawiesinę 10 kg węglanu niklu o konsystencji śmietany, do uzyskania $\text{pH}=5,0$. Po 1 godzinie, odfiltrowano osad, a z filtratu wykrystalizowano czysty $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Otrzymano $19,8\text{ kg}$ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o zawartości zanieczyszczeń $\text{Fe} - 0,001\%$, $\text{Cu} - 0,0025\%$, $\text{Ca} - 0,006\%$, $\text{Mg} - 0,01\%$, $\text{Pb} - 0,001\%$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania siarczanu niklu, zwłaszcza powstającego w procesie elektrorafinacji miedzi hutniczej, przez usuwanie zanieczyszczeń z roztworu siarczanu niklu wylugowanego z surowca gorącą wodą, **znamienny tym**, że wylugowany znanym sposobem roztwór siarczanu niklu zadaje się $30-60\%$ zawiesiną węglanu wodorotlenku wapnia lub niklu do uzyskania pH $3,8-4,5$ i następnie po podgrzaniu roztworu do temperatury $80-95^\circ\text{C}$ dodaje się przemienne czynnik utleniający, zwłaszcza wodę utlenioną o stężeniu korzystnie $6-8\%$ oraz stosowany środek alkalizujący, korzystnie w stosunkach molowych $1:2$, w ilości do zmiany barwy mieszaniny z zielonej na brązową, po czym roztwór odfiltrowuje się, osad przemywa się gorącą wodą, filtrat główny ogrzewa się do temperatury $70-90^\circ\text{C}$ i przy zawartości miedzi niższej od $0,05\%$, zadaje kwasem fluorowodorowym, korzystnie o stężeniu $4-6\%$ w ilości do powstania pierwszego zmętnienia, 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 i z przesączu wykrystalizowuje siarczan niklu, natomiast w przypadku, 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 i czynnik alkaliczny, podanym wyżej sposobem.