



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199533
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 22 B 23/06

[22] Přihlášeno 30 04 69
[21] (PV 3089-69)
[32] [31] [33] Právo přednosti od 02 05 68
(150332) Francie
[40] Zveřejněno 31 10 79
[45] Vydáno 15 06 83

(72) (73)
Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

MICHEL FRANCIS, MEUDON-BELLEVUE, GANDON LOUIS,
LE HAVRE, FER PIERRE, LE HAVRE-CAUCRIAUVILLE
a JEAN ROGER, LE HAVRE (Francie)

(64) Způsob odstraňování železa a kobaltu z částečně rafinovaného niklového kamínku

1

Vynález se týká způsobu odstraňování železa a kobaltu z částečně rafinovaného niklového kamínku.

Odstranění železa a kobaltu z niklového kamínku, vyrobeného metalurgickou cestou, se dosud provádělo pyrometalurgickým, chemickým nebo elektrochemickým způsobem.

Pyrometalurgický způsob spočívá v tom, že se odstraňování železa z kamínku provádí v Bessemerově konvertoru, do kterého se vhání vzduch a vstříkuje kyselina křemičitá, načež se provede odstranění kobaltu rovněž vháněním vzduchu při recirkulaci strusky, která je bohatá na stržený nikl. Nevýhodou tohoto způsobu je jednak nedostatečná selektivita kyslíku vůči kobaltu a niklu, což vyvolává značné strhávání niklu do strusky, jednak irreversibilní ztráta kobaltu přechodem do strusky, ze které jej nelze hospodárně získat zpět. Kromě toho takto realizovaný způsob čištění niklového kamínku značně komplikuje způsob výroby niklového kamínku a zvyšuje výrobní náklady. Zušlechťený niklový kamínek získaný tímto způsobem se pak praží k získání kysličníku nikelnatého, který se dále redukuje k získání čistého niklu v elementární formě.

Cílem výše uvedeného známého elektrochemického a chemického způsobu čištění niklového kamínku (vychází se z částečně

2

zušlechťeného kamínku, který se skládá například ze 76 % niklu, 2 % kobaltu a 2 až 3 % železa) je vyrobit kovový nikl s čistotou alespoň 99,9 % při odstranění kobaltu ve snadno zhodnotitelné formě, kterou je buď hydroxid kobaltitý, nebo některá ze solí kobaltu.

Při těchto způsobech se oddělení železa, niklu a kobaltu provádí ve vodném roztoku nikelnaté soli (ve vodném roztoku síranu nikelnatého nebo chloridu nikelnatého anebo nejčastěji ve vodném roztoku směsi síranu a chloridu nikelnatého) klasickými oxidačními a hydroxylačními postupy, přičemž se železo získá v trojmocné formě a kobalt rovněž v trojmocné formě. Pro výrobu kovového niklu a odstranění kobaltu je při těchto způsobech zapotřebí kompletního chemického nebo elektrochemického zařízení, která nejsou za nynějších ekonomických podmínek rentabilní.

Předmětem vynálezu je způsob odstraňování železa a kobaltu z částečně rafinovaného niklového kamínku, jehož podstata spočívá v tom, že se na niklový kamínek v roztaveném stavu působí bezvodým chloridem nikelnatým při teplotě 900 až 1000 °C, načež se po dekantaci získá ve spodní části lázně niklový kamínek zbavený železa a kobaltu.

Při způsobu podle vynálezu se niklový ka-

mínek v roztaveném stavu s výhodou s bezvodým chloridem nikelnatým míchá mechanicky nebo vhnáním inertního plynu, jakým je například dusík nebo argon, do taveniny.

S výhodou se na niklový kamínek v roztaveném stavu při způsobu podle vynálezu působí rovněž chloridem alkalického kovu, kterým je s výhodou chlorid draselný.

Při působení bezvodého chloridu nikelnatého na niklový kamínek se sirník kobaltnatý a sirník železnatý selektivně rozkládají chloridem nikelnatým za vzniku chloridu kobaltnatého a chloridu železnatého. Za účelem izolace takto vzniklého chloridu kobaltnatého a chloridu železnatého se k reakční směsi s výhodou přidává rozpouštědlo chloridu kobaltnatého a chloridu železnatého, kterým je chlorid alkalického kovu a který zabraňuje vývoji plyných zplodin a umožňuje izolaci chloru i uvedených kovů.

V následujícím stupni se provádí oddělení zušlechťovaného niklového kamínku od uvedených chloridů na základě rozdílu mezi jejich hustotami, což má tu výhodu, že se oddělení uvedených chloridů a niklového kamínku snadno dosáhne v zařízení, kterého se používá i pro odlévání nebo granulaci uvedených látek.

Při rekuperaci kobaltu a vyloučení železa způsobem podle vynálezu se vodný roztok rekuperovatelných složek získá bezprostředně po nalití oddělených chloridů do vody, což je oproti chemickému nebo elektrochemickému způsobu čištění niklového kamínku výhodné vzhledem k tomu, že se uvedený roztok získá přímo. U chemického způsobu je třeba provést mezi tavením kamínku a získáním roztoku ještě následující operace: odlévání kamínku, drcení kamínku a jeho vyluhování. U elektrochemického způsobu je třeba mezi roztavením niklového kamínku a získáním vodného roztoku provést zase tyto operace: nanesení kamínku na anodu, převedení anody do elektrolytické vany a elektrolýzu.

Regenerace chloridu nikelnatého jednak za účelem izolace železa a kobaltu, jednak za účelem recirkulace čistého chloridu nikelnatého zpět do procesu čištění niklového kamínku se provádí o sobě známými chemickými metodami.

Způsob podle vynálezu umožňuje jednoduchým postupem zhodnocení kobaltu, obsaženého v niklovém kamínku jako původní nečistota, ve formě hydroxidu kobaltitého, který se vyloučí při regeneraci chloridu nikelnatého. U dosud známých zušlechťovacích pyrometalurgických postupů je izolace kobaltu, strženého do strusky, ekonomicky velmi nevýhodná u chemických postupů se dosahuje izolace kobaltu teprve po celém sledu dostatečných operací.

Další důležitou výhodou způsobu podle vynálezu je skutečnost, že při jeho provádění lze použít malých a jednoduchých výrobních jednotek, které jsou vybaveny pouze zařízením pro roztavení niklového kamínku,

zařízením pro roztavení uvedeného niklového kamínku s chloridem nikelnatým a zařízením pro regeneraci použitého chloridu nikelnatého. Takovýto způsob čištění niklového kamínku přináší oproti ostatním dosud známým postupům výhodu, která spočívá v tom, že tento způsob umožňuje vyčištění jak zušlechťovaného, tak i nezušlechťovaného niklového kamínku, a to za použití stávajícího zařízení.

Na připojeném obrázku je zobrazeno blokové schéma způsobu podle vynálezu.

Po roztavení znečištěného niklového kamínku 18 v tavicím stupni 1 teplem 19 se roztavený niklový kamínek vede do směšovacího stupně 2, ve kterém se smísí s chloridem nikelnatým 5. Rezultující tavenina se vede do separačního stupně 3, ve kterém dojde k oddělení čistého niklového kamínku, který se potom vede do formulačního stupně 4, kde se roztavený niklový kamínek formuluje, s výhodou do tvaru granulátu, a dále do pražičního stupně 17.

Druhou složkou, oddělenou v separačním stupni 3, jsou chloridy 7 (chlorid nikelnatý, chlorid železnatý a chlorid kobaltitý); tyto chloridy se vedou do rozpouštěcího stupně 8, kde dochází k jejich rozpuštění přiváděnou vodou 20. Získaný vodný roztok se potom vede do stupně 9 odstranění železa, ve kterém dojde k vyloučení hydroxidu železitého 21 působením s výhodou uhličitanu nikelnatého 15. Vodný roztok se dále vede do stupně 10 odstranění kobaltu, ve kterém dojde k vyloučení hydroxidu kobaltitého 22 působením s výhodou hydroxidu niklitého 16.

Vyčištěná frakce, tvořená chloridem nikelnatým 11, se potom zahustí v koncentračním stupni 12 párou 23 a nechá vykristalizovat v krystalizačním stupni 13. Po vysušení získaných krystalů chloridu nikelnatého v sušicím stupni 24 se vysušený chlorid nikelnatý vede do zásobního stupně 6, odkud se pak dávkuje opět do směšovacího stupně 2. V přípravném stupni 14 se provádí výroba síranu nikelnatého nebo chloridu nikelnatého, tvořících základ pro výrobu chloridu nikelnatého 5, uhličitanu nikelnatého 15 a hydroxidu niklitého 16.

Za účelem bližšího objasnění způsobu podle vynálezu je v následující části popisu uveden příklad provedení způsobu podle vynálezu.

Příklad

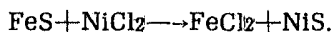
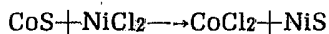
Znečištěný niklový kamínek má následující složení:

Ni	72,25 hmot. %
Fe	1,76 hmot. %
Co	1,90 hmot. %
S	24,09 hmot. %

Stanoví-li se obsah niklu ze 100 hmotnostních dílů, potom na těchto 100 hmotnostních dílů niklu připadá 2,43 hmotnost-

ního dílu železa a 2,62 hmotnostního dílu kobaltu. Kamínek se zavede do tavicí pece, vyhřáté na teplotu 900 až 1000 °C. Roztavený niklový kamínek se potom vypustí do pánve pro smíšení niklového kamínku s roztaveným chloridem nikelnatým. Chlorid nikelnatý obsahuje na 100 hmotnostních dílů niklu 0,46 hmotnostního dílu kobaltu. Poměr množství zpracovávaného niklového kamínku a množství přidaného chloridu nikelnatého je roven 100/26,28 (100 hmotnostních dílů niklu na 26,28 hmotnostního dílu bezvodého chloridu nikelnatého s obsahem 25 hmotnostních procent niklu).

Směs roztaveného niklového kamínku s roztaveným chloridem nikelnatým se míchá po dobu 15 minut; během této doby proběhne rozklad sirníku kobaltnatého a sirníku železnatého podle následujících chemických rovnic:



Obsah niklu v niklovém kamínku se takto zvýší a analýza vzorku tímto způsobem zpracovaného niklového kamínku dává následující výsledky:

Ni	75,99 hmot. %
Fe	0,02 hmot. %
Co	0,12 hmot. % a
S	23,87 hmot. %

Určíme-li obsah niklu rovný 100 hmotnostním dílům, potom výše uvedeným způsobem zpracovaný niklový kamínek obsahuje 0,026 hmotnostního dílu železa a 0,157 hmotnostního dílu kobaltu.

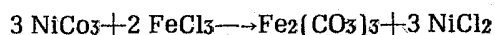
Na 100 hmotnostních dílů niklu obsažených v použitém chloridu nikelnatém připadá 13 hmotnostních dílů železa a 17 hmotnostních dílů kobaltu. Tento znečištěný chlorid nikelnatý se uvede do vodného roztoku v nádrži, vybavené míchadlem. Podíl vody činí 5,21 litru na 1 kg niklu obsaženého v roztaveném chloridu.

Tento roztok se potom čistí dvěma postupy; první z nich slouží k odstranění železa a druhý k odstranění kobaltu.

Odstranění železa se provádí oxidací dvojmocného železa na trojmocné železo chloranem draselným



a hydrolýzou trojmocného železa uhličitánem nikelnatým:

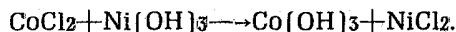


Množství uhličitánu nikelnatého (s obsahem 13 hmot. % niklu) činí 75 kg na 100 kg niklu, zpracovávaného ve znečištěném chloridu. Analýza chloridu nikelnatého po odstranění železa poskytuje následující výsledky:

Ni	100 hmot. dílů
Fe	0
Co	14,4 hmot. dílu

Sraženina výše uvedené sloučeniny železa se odfiltruje za použití kalolisu, přičemž se získá zpět 0,86 kg železa na 1 kg zpracovávaného niklu.

Odstranění kobaltu se provádí působením hydroxidu niklitého podle následující reakce:



Množství přiváděného hydroxidu niklitého činí 1,05 kg (hydroxid niklitý obsahuje 18 hmot. % niklu) na 1 kg zpracovávaného niklu.

Sraženina hydroxidu kobaltitého se odfiltruje za použití kalolisu. Hydroxid kobaltitý obsahuje 14,4 kg kobaltu na 100 kg zpracovávaného niklu, přičemž se na 1 hmotnostní díl niklu strhuje 5 hmot. dílů kobaltu.

Čistý roztok chloridu nikelnatého se potom koncentruje, nechá vykristalizovat v kontinuální odstředivce a dále suší.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob odstraňování železa a kobaltu z částečně rafinovaného niklového kamínku, vyznačený tím, že se na niklový kamínek v roztaveném stavu působí bezvodým chloridem nikelnatým při teplotě 900 až 1000 °C, načež se po dekantaci získá ve spodní části lázně niklový kamínek zbavený železa a kobaltu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím,

že se niklový kamínek v roztaveném stavu míchá s bezvodým chloridem nikelnatým mechanicky nebo vháněním inertního plynu, například dusíku nebo argonu, do taveniny.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se na niklový kamínek v roztaveném stavu působí rovněž chloridem alkalického kovu, například chloridem draselným.

1 list výkresů

