

C22d 1/16



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46592

Kl. 40 c, ^{1/16} d

Kl. internat. C 22 d

Marian Haraszkiewicz

Legnica, Polska

Sposób elektrorafinacji miedzi i elektrolitycznego otrzymywania niklu

Patent trwa od dnia 2 maja 1961 r.

Przy dotychczas stosowanej elektrorafinacji miedzi w elektrolizie z siarczanu miedzi i kwasu siarkowego, elektrolit ulega zanieczyszczeniu siarczanami niklu, żelaza, cynku i antymonu, co powoduje utrudnienie elektrorafinacji miedzi. Głównym zanieczyszczeniem jest siarczan niklu, którego ilości zależą od zawartości niklu w anodach i od wielkości produkcji. Dla korygowania składu elektrolitu według dotychczasowej metody część elektrolitu przerabia się chemicznie, a ubytki w obiegu uzupełnia się nowymi ilościami składników. Przerób elektrolitu polega na prądowym odmiedziowaniu, zagęszczeniu przez odparowanie i krystalizację siarczanu niklu, który następnie przerabia się na nikiel elektrolityczny po oczyszczeniu w roztworze.

Dotychczasowy przerób jest więc długotrwały i ogranicza ilości niklu w anodach uniemożliwiając przerób niklonośnych dodatków wsadowych.

Sposób według wynalazku usuwa tę niedogodność, eliminuje w/w przerób elektrolitu wprowadzając natomiast jego oczyszczanie, przez wytrącanie trudno rozpuszczalnych podwójnych siarczanów dwuwartościowych metali typu $\text{MeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Sposób nadaje się dla elektrorafinacji miedzi z podwyższonymi zawartościami niklu. Obejmuje on elektrorafinację miedzi, oczyszczanie elektrolitu miedziowego, elektrolityczne wydzielanie niklu z oddzielonych zanieczyszczeń oraz cykliczne użytkowanie związków amonowych. Sposób według wynalazku przewidziany jest do stopniowego wprowadzania w dotychczasową technologię.

Elektrorafinację miedzi według wynalazku prowadzi się w roztworze siarczanu miedzi (140–200 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 35–50 g/l Cu) siarczanu amonu (15–30 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 4–8,3 g/l NH_4 oraz kwasu siarkowego (80–130 g/l H_2SO_4) w temperaturze 40–50°C, przy gęstości

prądowej 5—8 A/dcm², przy zawartościach niklu 10—15 g/l.

Dla oczyszczenia elektrolitu odbiera się część elektrolitu do zbiorników o pojemności około 3 m³, wyposażonych w mechaniczne lub powietrzne urządzenia do mieszania i w temperaturze 40—45°C zadaje się elektrolit roztworem siarczanu amonu w ilościach stechiometrycznych dla wytworzenia $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (z odliczeniem 30 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, jest to stężenie, przy którym nie zachodzi jeszcze wydzielanie osadów). Opada wówczas siarczan amonowo nikławy z domieszkami związków miedzi, żelaza, cynku i antymonu. Po ostygnięciu do temperatury pokojowej (w czasie 4—8 godzin) dekantuje się roztwór i sączy przez kwasoodporne filtry. Roztwór jest oczyszczonym elektrolitem miedziowym i może być bezpośrednio użyty do elektrowyodróżnienia miedzi, jeżeli stężenie Cu jest powyżej 36 g/l, lub może być zmieszany z nieoczyszczonym elektrolitem. Zawartości niklu doprowadza się do 5—20 g/l Ni.

Surowy siarczan amonowo nikławy zawiera 75—80% siarczanu amonowo nikłowego, 17—20% siarczanu amonowo miedziowego, pozostałe około 3% stanowią związki cynku, żelaza i antymonu.

Dla oczyszczenia surowego siarczanu amonowo nikłowego rozpuszcza się go w 10% wodzie amoniakalnej. Powstają wtedy granatowo zabarwione roztwory kompleksowych związków sześciomiedziowych. Stężenie Ni dochodzi w nich do 40 g/l. Następnie roztwór poddaje się elektrolizie w temperaturze 35—45°C przy gęstości prądowej 1—2 A/dcm².

Na katodzie wydziela się miedź, a w przestrzeni anodowej powstają osady, głównie $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Po odmiedziowaniu do 0,1—0,4 g/l Cu odsącza się amoniakalny roztwór, osady magazynuje się do ewentualnej dalszej przeróbki, a roztwór zakwasza się kwasem siarkowym. Następuje zmiana zabarwienia na niebieskozielony i wydziela się siarczan amonowo nikławy, który jest mało rozpuszczalny w wodzie i prawie nierozpuszczalny w roztworach siarczanu amonu zakwaszonych kwasem siarkowym.

Wydzielony siarczan amonowo nikławy przerabia się na nikiel elektrolityczny również z roztworów amoniakalnych, o początkowym stężeniu 40 g/l Ni, w temperaturze 35—45°C i gęstości 5—10 A/dcm² przy ołowianej anodzie, i niklowej podkładce na katodzie. Elektrolizę niklu można prowadzić do ilościowego wydzielania niklu. Normalnie elektrolizę tę kończy się przy stężeniach około 1 g/l. Roztwór po elektrolizie kieruje się do wytrącania surowego siarczanu amonowo nikłowego z elektrolitu miedziowego i w ten sposób użytkuje cyklicznie związki amonowe.

Przy wprowadzaniu metody przewiduje się wysycanie elektrolitu miedziowego gazowym amoniakiem lub zadawanie go wodą amoniakalną.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób elektrowyodróżnienia miedzi i otrzymania elektrolitycznego niklu, znamienny tym, że elektrowyodróżnienie miedzi odbywa się w roztworze wodnym siarczanu miedzi 140—220 g/l $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, siarczanu amonu 15—30 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i kwasu siarkowego 80—130 g/l H_2SO_4 .
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że elektrolit miedziowy oczyszcza się przez wytrącanie siarczanów niklu, żelaza i antymonu przy pomocy siarczanu amonu, w ilościach stechiometrycznych dla $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ z uwzględnieniem nadmiaru 30 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w elektrolizie miedziowej, w temperaturze od 45 do 15°C.
3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że wydzielony siarczan amonowo nikławy przerabia się na nikiel elektrolityczny z amoniakalnymi roztworami o stężeniu początkowym 40 g/l Ni do śladów Ni w roztworze, a uwolnione związki amonowe są ponownie używane do oczyszczania elektrolitu miedziowego.

Marian Haraszkiewicz