



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.VI.1967 (P 121 365)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.X.1970

Kl. 12 n, 51/04

MKP C 010.51/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: Marian Wieczorek, Zenon Pałka, Hubert Eiser-
mann, Eugeniusz Szczepański, Franciszek La-
sota

Właściciel patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe „Polskie
Odczynniki Chemiczne”, Gliwice (Polska)

Sposób redukcji wyższych tlenków kobaltu zanieczyszczonych krzemionką do tlenku kobaltawego

Wynalazek dotyczy sposobu redukcji wyższych tlenków kobaltu, zanieczyszczonych krzemionką, do tlenku kobaltawego stosowanego do otrzy-
mywania związków kobaltu dwuwartościowego, zwłaszcza jego soli, takich jak chlorek, octan, siarczan itp.

Wyższe tlenki kobaltu są bardzo trudno rozpuszczalne w kwasach, wobec czego pierwsze stadium wytwarzania soli kobaltowych i innych związków kobaltu dwuwartościowego polega za-
wyczaj na redukcji wyższych tlenków kobaltu do tlenku kobaltawego.

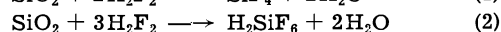
Znany jest sposób redukcji wyższych tlenków kobaltu do tlenku kobaltawego na drodze mieszania tych tlenków z materiałami celulozowymi, zwłaszcza z trocinami i ogrzewania przeponowego do temperatury 300—500°C. W tym zakresie tem-
peratury produkty pirolizy materiałów celulozowych działają redukująco na wyższe tlenki kobaltu, przy czym redukcja zachodzi jedynie do stadium
wytworzenia tlenku kobaltawego.

Sposób ten daje dobre wyniki, o ile surowiec wyjściowy nie wykazuje zanieczyszczeń krzemionką. W przypadku obecności krzemionki, redukcja tych tlenków przebiega w stopniu niedostatecznym lub nie zachodzi wcale. Zjawisko to wynika praw-
dopodobnie stąd, że podczas ługowania soli kobaltu ze złoża krzemianowego krzemionka aktywna przechodzi częściowo do roztworu w postaci kolo-
idalnej, a następnie przy wytrącaniu tlenków ko-

baltu ulega współosadzaniu wraz z tymi tlenkami i tworzy na nich żelowatą otoczkę, która po wy-
suszeniu utrudnia kontakt z środowiskiem redu-
kującym.

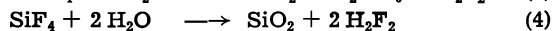
Sposób według wynalazku usuwa powyższe trudności i umożliwia przeprowadzenie redukcji wyższych tlenków kobaltu, wytwarzanych z ma-
teriału zawierającego aktywną krzemionkę, zwłaszcza tlenków kobaltu, otrzymywanych przy odzyski-
waniu kobaltu z zużytych katalizatorów o nośnikach krzemianowych i krzemionkowych.

Sposobem według wynalazku redukcję prowadzi się w temperaturze 300—500°C rozdrobnionym materiałem celulozowym w obecności niewielkich ilości fluorowodoru, przy czym fluorowódor sto-
suje się w ilości znacznie mniejszej od stechiometrycznej koniecznej do przeprowadzenia całej ilości krzemionki w czterofluorek krzemu lub kwas fluorokrzemowy w myśl schematów:



Fakt, że w procesie redukcji wystarczy zastosować fluorowódor w ilościach niższych od stechiometrycznych, można wytłumaczyć tym, że w celu prawidłowego przebiegu redukcji wystarczy jedynie naruszyć otoczkę krzemionkową. Stosowanie ma-
łych ilości fluorowodoru jest wystarczające rów-
nież z powodu procesów hydrolitycznych (3) i (4), w wyniku których ta sama cząsteczka fluorowodo-

ru może wielokrotnie reagować z SiO_2 osadzonym na tlenkach kobaltu



Z tego powodu korzystne jest stosowanie fluorowodoru w postaci kwasu fluorowodorowego, będącego roztworem wodnym fluorowodoru. Reakcjom (3) i (4) sprzyja podwyższona temperatura oraz para wodna, powstająca w wyniku rozkładu piro-

litycznego materiałów celulozowych. W sposobie według wynalazku stosuje się 10—100% wagowych stechiometrycznej ilości fluorowodoru. W tych warunkach większość fluorowodoru uchodzi ze środowiska reakcyjnego w postaci lotnego czterofluorku krzemu, ponieważ w górnej strefie reakcyjnej procesy hydrolityczne (3) i (4) zachodzą w mniejszym stopniu z uwagi na krótszy czas kontaktu gazów z materiałem stałym. Pozostałe nierozpuszczalne fluorki i fluorokrzemiany kobaltu mogą być wykorzystane w następnych szarżach produkcyjnych po rozтворzeniu tlenku kobaltowego w kwasach. Zawrócenie nierozpuszczalnej pozostałości stosuje się zazwyczaj wtedy, gdy zawartość kobaltu przekracza 0,5%.

Stosowanie większych ilości fluorowodoru, jest zatem niecelowe, gdyż wtedy więcej kobaltu zostaje związane w postaci fluorku lub fluorokrzemianu.

Przykład. 20 kg tlenku kobaltowo-kobaltowego, zawierającego około 0,2% SiO_2 miesza się

z 2 kg trocin, wysuszonych na powietrzu oraz z 0,02 kg 50% kwasu fluorowodorowego i ogrzewa przeponowo do temperatury 350°C w nieruchomym złożu, przy odstępie między ścianami grzejnymi nie większym niż 30 cm. Temperaturę reakcji utrzymuje się przez okres 3 godzin, w czasie których ulatniają się gazy poreakcyjne przez wodne zamknięcie syfonowe, w którym pochłonięty zostaje czterofluorek krzemu. Po zakończeniu wydzielania się gazów poreakcyjnych, masę reakcyjną pozostawia się do ochłodzenia do temperatury około 120° w atmosferze pary wodnej. Celem dalszego zabezpieczenia tlenku kobaltowego przed wtórnym utlenieniem zalewa się go wodą. Otrzymany tlenek kobaltawy zawiera 92% kobaltu w postaci dwuwartościowej, oznaczonej przez wyługowanie kwasem solnym. Pozostała krzemionka znajduje się w postaci nierozpuszczalnej w kwasach i nie przeszkadza w procesie wykorzystywania tlenku kobaltowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób redukcji wyższych tlenków kobaltu zanieczyszczonych krzemionką do tlenku kobaltowego przez ogrzewanie z materiałem celulozowym do temperatury $300\text{—}500^\circ\text{C}$ **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się w obecności fluorowodoru w ilości wynoszącej 10—100% wagowych ilości stechiometrycznie potrzebnej do związania SiO_2 obecnego w surowcu.