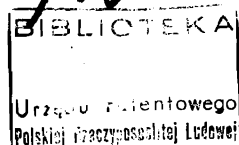


C22b 25/02



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 47319

Kl. 40 a, ~~48/01~~ 25/02
 Kl. internat. C 22 b

Politechnika Warszawska
 (Katedra Metaloznawstwa)*)

Warszawa, Polska

Zakłady Górniczo-Hutnicze „Szkлары”*)

Szkлары k/Ząbkowic Śl., Polska

Sposób otrzymywania niklu i kobaltu z rud nie zawierających siarczko- wych związków tych metali oraz z koncentratów uzyskiwanych sposobem według patentu nr 45778

Patent dodatkowy do patentu nr 45778

Patent trwa od dnia 9 czerwca 1962 r.

Patent nr 45778 dotyczy sposobów otrzymywania niklu i kobaltu w postaci odrębnych lub ze-
 spolonych koncentratów z ubogich rud krzemia-
 nowych oraz z odpadów hutniczych i określa
 przydatność procesu dla wyjściowego materiału
 już o minimalnej zawartości niklu wynoszącej
 około 0,15% Ni.

Przedmiotem wynalazku jest otrzymywanie
 niklu i kobaltu ze wszystkich typów rud, w któ-
 rych nikiel i kobalt występują w postaci tlen-
 ków, wodorotlenków i innych związków nie-
 siarczkowych o różnym układzie pierwiastków
 metalicznych jak: Cr-Ni-Co, Cr-Mn-Ni-Co,
 Cr-Ni-Co-Fe, Fe-Ni-Co-Cr i inne jak np. kom-
 pleksowa ruda laterytowa z wolnym FeOOH lub
 ruda chromowo-niklowo-żelazowa oraz z kon-
 centratów otrzymywanych sposobem według
 patentu nr 45778.

Sposób polega na odpowiednim przygotowa-
 niu wsadu piecowego składającego się z dowol-
 nego rodzaju rud tlenkowych lub wodorotlenko-
 wych, jak podano wyżej, oraz dodatków zawie-

*) Właściciele patentu oświadczyli, że współ-
 twórcami wynalazku są: prof. dr Kornel Weso-
 łowski, dr inż. Michał Ryczek, mgr inż. Stani-
 sław Tochowicz, mgr inż. Witold Grabowski,
 inż. Zbigniew Katra, mgr inż. Ryszard Topol-
 nicki, inż. Jerzy Godek i Jan Michalski.

rających siarkę, siarczki, siarczany lub siarczyny innych metali jak również chlorki podane w patencie nr 45778, poddaniu go prażeniu i wielokrotnemu ługowaniu prażonki również sposobem według patentu nr 45778.

Ługowanie prażonki wodą, słabymi kwasami lub wodnym roztworem amoniaku powoduje przejście prawie całej zawartości niklu, kobaltu, chromu, manganu oraz pewnej nieznaczącej części żelaza do roztworu, który następnie oddziela się od nierozpuszczonego jeszcze tlenku żelaza i nierozpuszczalnych krzemianów.

W oddzielnym roztworze znajdują się w postaci soli: nikiel, kobalt, chrom, mangan, magnez, sód oraz nieznaczne ilości żelaza.

Części nierozpuszczalne przy wyższej zawartości żelaza wykorzystuje się do bezpośredniej przeróbki w hutnictwie żelaza i stali, a przy niższej zawartości żelaza poddaje się wzbogacaniu znanymi sposobami i wykorzystuje również w hutnictwie żelaznym.

Odzyskiwanie niklu i kobaltu z roztworu polega na tym, że najpierw wytrąca się z niego nikiel i kobalt za pomocą nadmiaru alkalicznych podchlorynów przy wartości $p_H = 4-4,5$. W tych warunkach mangan utlenia się do siedmiowartościowego, a chrom do sześciowartościowego, dzięki czemu pozostają one w roztworze jako nadmanganian alkaliczny i jako chromian alkaliczny. Wraz z manganem i chromem pozostają w roztworze sole magnezu. Przy podwyższeniu wartości p_H do 5—5,5 oraz dodaniu minimalnej ilości reduktora, na przykład gazowego SO_2 roztworu $FeSO_4$ lub metalicznego proszku Zn, Fe, wytrąca się z roztworu MnO_2 , który oddziela się przez odsączenie. Przez dodanie następnie wody amoniakalnej lub wody wapniowej przy p_H nie wyższym od 6, wytrąca się z kolei chrom jako $Cr(OH)_3$. Magnez natomiast wytrąca się z roztworu dopiero przy p_H większym od 7. Sól glauberską odzyskuje się z roztworu znanymi metodami.

Otrzymany uprzednio wspólny osad niklu i kobaltu przez wytrącenie podchlorynami alkalicznymi w celu oddzielenia kobaltu od niklu przerabia się kilkoma sposobami. Pierwszy z nich polega na selektywnym rozkładzie termicznym siarczanów niklu i kobaltu oraz pozostałości żelaza, chromu, manganu i magnezu i następnym ługowaniem wodą lub lekko zakwaszoną wodą. W tym celu otrzymany koncentrat niklu i kobaltu zanieczyszczony jeszcze innymi metalami miesza się najpierw ze stężonym kwasem siarkowym i uzyskany w postaci siarczanów produkt praży się w temperaturze około

700°C. Po takim zabiegu tylko siarczany niklu i kobaltu pozostają w postaci rozpuszczalnej w wodzie lub w wodzie lekko zakwaszonej, inne siarczany natomiast zostają rozłożone na skutek podwyższonej temperatury leżącej powyżej ich temperatury rozkładu. Z roztworu siarczanów niklu i kobaltu po oddzieleniu osadu, składającego się z tlenków Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , MgO i innych, wytrąca się najpierw kobalt przy $p_H = 5,5$ za pomocą alkalicznych podchlorynów lub podchlorynów ziem alkalicznych (bez stosowania ich nadmiaru) w postaci szlamu wodorotlenku kobaltu $CO(OH)_3$. Następnie z roztworu po oddzieleniu wodorotlenku kobaltu wytrąca się nikiel w postaci nierozpuszczalnego wodorotlenku niklu $Ni(OH)_2$ przy p_H większym od 6. Osady otrzymanych wodorotlenków niklu i kobaltu przerabia się oddzielnie według znanych sposobów bezpośrednio na kobalt, nikiel lub stop obydwu tych metali drogą elektrolizy, procesu ogniowego lub innego.

Drugi sposób polega na całkowitej redukcji w fazie stałej związków niklu i kobaltu i przy częściowej redukcji związków żelaza, bez redukcji jednak związków innych zanieczyszczeń jak: Cr, Mn, Mg, inne przy pomocy gazowego reduktora, jak na przykład CO, H_2 , gaz wodny i inne.

W wyniku takiej redukcji nikiel i kobalt całkowicie przechodzą w stan metaliczny w postaci proszku, natomiast żelazo przeważnie przechodzi w Fe_3O_4 lub ewentualnie w FeO. Ze zredukowanego koncentratu zawierającego nikiel i kobalt w stanie metalicznym i w postaci proszku przez działanie CO przy niepodwyższonym ciśnieniu i w temperaturze do 100°C otrzymuje się lotny czterokarbonylek niklu, $Ni(CO)_4$, natomiast kobalt pozostaje nadal w stanie metalicznym. Czterokarbonylek niklu oczyszcza się najpierw przez frakcjonowaną destylację, a następnie rozkłada na nikiel i wolny tlenek węgla według znanych sposobów. Kobalt odzyskuje się z pozostałości (wraz z resztkami niklu) przez poddanie go działaniu gazowego tlenku węgla przy podwyższonym ciśnieniu do 10 ata. i przy podgrzaniu do temperatury 100°C. W tych warunkach resztki niklu przechodzą w postać lotnego czterokarbonyliku niklu, który przerabia się już znanymi sposobami, natomiast kobalt w postaci nielotnego karbonyliku kobaltu jak również tlenki żelaza z innymi zanieczyszczeniami tlenkowymi pozostają w masie wyjściowej bez zmian. Odzyskanie karbonyliku kobaltu następuje na drodze ekstrakcji przy pomocy organicznych rozpuszczalników, na przykład benze-

nu, po czym wydziela się ekstrakt przez odparowanie rozpuszczalnika i przerabia na tlenek, a następnie na metal znanymi sposobami.

Inny sposób polega na oddzieleniu niklu i kobaltu z wysuszonego lecz nie wyprażonego wspólnego koncentratu przez rozpuszczenie wodorotlenków niklu i kobaltu w wodzie amoniakalnej, przy czym nikiel i kobalt przechodzą do roztworu jako $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_2$ i $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_2$, następnie oddzieleniu roztworu od nierozpuszczalnej pozostałości zawierającej inne zanieczyszczenia i dodaniu, aż do nasycenia, chlorku sodu, przy czym nikiel wytrąca się w postaci osadu jako $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$, a kobalt natomiast pozostaje w roztworze jako $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_2$. Kompleksowe związki niklu w postaci osadu oddziela się od roztworu przez sączenie, a kobalt przez oddestylowanie rozpuszczalnika. Otrzymane związki niklu i kobaltu przerabia się dalej na tlenki przez prażenie, a następnie na metal lub ich stopy.

Odmiana sposobu wyżej podanego polega na rozpuszczeniu wodorotlenków niklu i kobaltu za pomocą roztworu siarczanu amonu z małym dodatkiem amoniaku w temperaturze 5 — 50°C i oddzieleniu od nierozpuszczalnych pozostałości zawierających żelazo, magnez i inne zanieczyszczenia przez sączenie. Znajdujący się w roztworze związki niklu redukuje się do postaci proszku niklu przy pomocy gazowego wodoru w zamkniętym reaktorze i oddziela go od roztworu przez sączenie. Następnie do roztworu zawierającego związek kobaltu wprowadza się siarkę lub siarczek amonu i po podgrzaniu go do temperatury około 50°C przepuszcza się przez niego gazowy wodór również w zamkniętym reaktorze, w wyniku czego otrzymuje się osad siarczku kobaltu (CoS). Otrzymany osad siarczku kobaltu oddziela się od roztworu przez sączenie i przerabia dalej na żadaną postać kobaltu znanymi sposobami.

Inną jeszcze odmianą jest sposób, który polega na oddzieleniu niklu i kobaltu z niewysuszonego wspólnego koncentratu, ale całkowicie wymytego z siarczanów sodu, siarczanu magnezu i innych siarczanów, przez utlenienie kobaltu na trójwartościowy wodorotlenek kobaltu za pomocą małej ilości podchlorynu i następnie dodanie wody amoniakalnej. W tych warunkach wodorotlenek kobaltu wraz z innymi zanieczyszczeniami pozostaje w osadzie jako nierozpuszczalny, natomiast wodorotlenek niklu przechodzi do roztworu jako $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_2$.

Po oddzieleniu roztworu amoniakalnego za-

wierającego tylko związek niklu przerabia się go na nikiel znanymi sposobami.

Pozostały w osadzie kobalt rozpuszcza się następnie przez dodanie wody amoniakalnej z dodatkiem węglanu amonu. W tym nowych warunkach kobalt przechodzi do roztworu jako $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{CO}_3$. Po oddzieleniu roztworu od nierozpuszczalnej pozostałości otrzymuje się z niego kobalt w żądanej postaci.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania niklu i kobaltu według patentu nr 45 778, znamienny tym, że do wsadu piecowego zamiast lub oprócz ubogich rud krzemianowych wprowadza się rudy z nie-siarczkowymi związkami niklu w postaci na przykład kompleksowych rud laterytowych z wolnym FeOOH albo rud chromowo-niklowo-żelazowych lub innych o różnym układzie pierwiastków metalicznych Ni, Co, Cr, Mn, Fe, z których po wyprażeniu i wylugowaniu prażonki przeprowadza się do roztworu oprócz niklu, kobaltu, magnezu i sodu również chrom i mangan, przy czym po wytrąceniu najpierw niklu i kobaltu wytrąca się chrom i mangan wraz z innymi przez podwyższenie wartości p_{H} roztworu z dodatkiem reduktorów i innych związków, zaś wspólny osad związków niklu i kobaltu przerabia się na wodorotlenki niklu i kobaltu, ~~które przerabia się na wodorotlenki niklu i kobaltu~~, karbonylki lub kompleksowe związki tych metali bądź siarczki, stanowiące już ostateczne koncentraty dla odzyskiwania z nich niklu i kobaltu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wspólny osad związków niklu i kobaltu wytrąca się z roztworu za pomocą nadmiaru alkalicznych podchlorynów przy $p_{\text{H}} = 4 - 4,5$, a pozostałe w roztworze siedmiowartościowy mangan jako nadmanganian i sześciowartościowy chrom jako chromian wytrąca się z roztworu przez podwyższenie wartości p_{H} , przy czym mangan w postaci MnO_2 przy $p_{\text{H}} = 5 - 5,5$ z dodatkiem reduktora, na przykład gazowego SO_2 , zaś chrom w postaci $\text{Cr}(\text{OH})_3$ przez dodanie wody amoniakalnej lub wapiennej przy p_{H} nie wyższym od 6, a następnie magnez przy p_{H} większym od 7.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że w celu rozdzielenia wspólny osad związków niklu i kobaltu miesza się najpierw ze

stężonym kwasem siarkowym, a uzyskane siarczany praży w temperaturze około 700°C i następnie rozpuszcza w zwykłej lub zakwaszonej wodzie, przy czym otrzymuje się osad z tlenków towarzyszących metali jak: F_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , MgO i roztwór siarczanów niklu i kobaltu, z którego wytrąca się sposobem według wynalazku nr 45 778 wodorotlenki kobaltu $Co(OH)_3$ przy $p_H = 5,5$ i niklu $Ni(OH)_2$ przy p_H większym od 6.

4. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że związki niklu i kobaltu w fazie stałej poddaje się całkowitej redukcji za pomocą gazowego reduktora, na przykład CO , H_2 , gazu wodnego, w wyniku czego nikiel i kobalt przechodzą w postać metalicznego proszku, który poddany następnie działaniu CO przy ciśnieniu atmosferycznym i w temperaturze do 100°C przechodzi w lotny czterokarbonyl niklu $Ni(CO)_4$ przy niezmienionej postaci kobaltu, a po oddestylowaniu i rozłożeniu czterokarbonylu niklu pozostały proszek kobaltu poddaje się działaniu gazowego tlenku węgla przy podwyższonym ciśnieniu do 10 ata i w temperaturze około 100°C, otrzymując karbonyl kobaltu, który traktuje się organicznym rozpuszczalnikiem, na przykład benzenem, odparowuje rozpuszczalnik i przerabia na tlenek i dalej na metal.

5. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że dla oddzielenia niklu od kobaltu wysuszony lecz niewyprażony wspólny osad ich związków rozpuszcza się w wodzie amoniakalnej w celu przeprowadzenia wodorotlenków niklu i kobaltu w postać związków $Ni(NH_3)_6(OH)_2$ i $Co(NH_3)_6(OH)_2$, po czym do oddzielnego od zanieczyszczeń roztworu dodaje się, aż do nasycenia, chlorku sodu i wytrąca osad niklu w postaci $Ni(NH_3)_6Cl_2$, który wraz ze związkiem kobaltu otrzymanym z oddestylowanego roztworu z rozpuszczonym uprzednio $Co(NH_3)_6(OH)_2$ stanowi po przeróbce na

tlenki przez prażenie ostateczny koncentrat niklu i kobaltu.

6. Odmiana sposobu według zastrz. 2, znamienna tym, że wodorotlenki niklu i kobaltu rozpuszcza się w roztworze siarczanu amonu z dodatkiem amoniaku w temperaturze od 5 do 50°C i odsączony roztwór, w celu zredukowania związku niklu na postać metalicznego proszku, traktuje w zamkniętym reaktorze gazowym wodorem, a do wtórnego roztworu po odsączeniu niklu wprowadza się siarkę lub siarczek amonu, po czym, również w zamkniętym reaktorze, w temperaturze około 50°C przepuszcza gazowy wodór w celu wytrącenia siarczku kobaltu CoS , który oddziela się od roztworu przez sączenie i przerabia na metal lub jego związek.
7. Odmiana sposobu według zastrz. 5, znamienna tym, że dla przeprowadzenia wodorotlenku niklu w postać rozpuszczalnej soli kompleksowej i w celu utlenienia kobaltu na trójwartościowy nierozpuszczalny wodorotlenek, niewysuszony, lecz całkowicie wymyty z siarczku sodu, z siarczanu magnezu i innych siarczanów, wspólny osad traktuje się małą ilością podchlorynów alkalicznych z dodaniem następnie wody amoniakalnej, po czym, po oddzieleniu od roztworu zawierającego nikiel, pozostały w osadzie kobalt rozpuszcza się w wodzie amoniakalnej z dodatkiem węglanu amonu, a powstały rozpuszczalny związek $Co(NH_3)_6CO_3$ i pierwotny roztwór niklu w postaci $Ni(NH_3)_6(OH)_2$, po oddzieleniu od nierozpuszczalnych zanieczyszczeń, stanowią ostateczny koncentrat do otrzymywania niklu i kobaltu.

Politechnika Warszawska
(Katedra Metaloznawstwa)
Zakłady Górniczo-Hutnicze
„Szkłary”

Zastępca: mgr inż. Stefan Augustyniak
rzecznik patentowy

