



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 21.10.1969 (P. 136439)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 05.10.1973

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1976

MKP C01g 53/08

Int. CL<sup>2</sup>. C01G 53/08

CZYTELNIĄ

Urzędu Patentowego  
Państwa Republiki Ludowej

Twórcy wynalazku: László Fekete, Imre Pataricza, Dezső Bódi, József Gyuricza, Mihály Miskei, Ferenc Orszag

Uprawniony z patentu: Metalimpex Acél-és Fémkülkereskedelmi  
Vállalat i Fémipari Kutató Intézet, Budapest  
(Węgry)

## Sposób oddzielania niklu drogą wymiany jonowej od metali dających aniony chlorokompleksowe, a zwłaszcza od kobaltu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oddzielania niklu drogą wymiany jonowej, od metali dających się przetworzyć na aniony chlorokompleksowe, a zwłaszcza od kobaltu.

Znane są sposoby przemysłowej obróbki koncentratów niklu, zawierających kobalt, przy pomocy których następuje oddzielanie niklu od kobaltu, jak również oddzielanie obu metali od towarzyszących pierwiastków zanieczyszczających, dotychczas jednak rozwiązania te były bardzo skomplikowane. Wskutek tego nakłady na wytworzenie produktów, których czystość odpowiadałaby stawianym przez handel wymaganiom były bardzo duże.

Znany jest sposób analityczny, w którym nikiel nie tworzący w ośrodku z silnie stężonym kwasem solnym anionu chlorokompleksowego może być w pojedynczej kolumnie za pomocą żywicznego wymienniacza jonowego oddzielany od kobaltu, żelaza Fe (III), miedzi, cynku, kadmu to jest ogólnie od pierwiastków, które w tych warunkach występują w roztworze w postaci anionu chlorokompleksowego. Aniony kompleksowe zostają osadzone na żywicy, a czysty roztwór zawierający nikiel opuszcza kolumnę jonitową. Praktycznie kobalt może być adsorbowany na żywicy jedynie z takich roztworów, które zawierają co najmniej 5 moli/litr kwasu solnego, jednakże izoterma adsorpcji kobaltu osiąga maksimum w 9 molowym roztworze HCl. Ponieważ adsorpcja

2

innych zanieczyszczających pierwiastków na żywicy następuje już z rozcieńczonych roztworów HCl, kobalt zawarty w poprzednio bardziej stężonych roztworach może być selektywnie oczyszczony 3—4 molowym roztworem HCl.

Sposób ten przydatny w praktyce analitycznej nie może jednak być stosowany na skalę przemysłową, kiedy do wymiany jonowej mają być użyte jedynie bardzo silnie rozcieńczone roztwory niklu. Stężenie niklu w roztworze powstającym w trakcie rozpuszczania w kwasie solnym koncentratów niklu, na przykład takich jak poflotacyjne osady, węglany lub wodorotlenki niklu albo nawęglonych proszków niklu, zależy jest od stężenia oraz od ilości rozpuszczającego kwasu. Z przemysłowego punktu widzenia najbardziej stężonym kwasem wchodzącym w grę jest 30% techniczny kwas solny, w którym zawarte jest 345 g wolnego HCl na 1 litr roztworu. W celu zapewnienia odpowiedniej szybkości rozpuszczania niezbędne jest zastosowanie niewielkiego nadmiaru kwasu. Jeżeli koncentrat niklu rozpuszczony jest w tak dużej ilości technicznego kwasu solnego, że przy końcu operacji pozostaje około 100 do 110 wolnego HCl na 1 litr roztworu, wówczas do dyspozycji jest 235—245 wolnego HCl/l roztworu. Należy ponadto przyjąć, że tylko w przybliżeniu 85% kwasu zużywane jest na rozpuszczenie niklu, ponieważ oprócz niklu rozpuszczane są Co, Fe i podobne metale towarzyszące. Zgodnie z równaniem

3

$\text{NiS} + 2\text{HCl} = \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$  do rozpuszczania 58,69 g Ni potrzeba 72,9 g HCl, stąd zawartość Ni w wytworzonym roztworze wynosi:

$$0,85 \cdot 235 \cdot \frac{58,69}{72,9} = 161 \text{ g Ni/l}$$

lub  $0,85 \cdot 245 \cdot \frac{53,69}{72,9} = 168 \text{ g Ni/l}$

W przybliżeniu zatem każdy litr roztworu zawiera 160–170 g niklu. Jeżeli taki roztwór miałby być oczyszczony znanym sposobem wymiany jonowej, wówczas zawartość w nim wolnego HCl musiałaby być zwiększona drogą dodania stężonego kwasu solnego. Ponieważ jednak wraz z technicznym stężonym kwasem solnym do układu dociera również znaczna ilość wody, zwiększenie stężenia kwasu solnego związane jest z równoczesnym zmniejszeniem się stężenia niklu. Zmiana stężenia niklu w zależności od dodanej do 1 litra roztworu podstawowego określonej ilości stężonego kwasu solnego zestawiona została w poniższej tablicy. W danym przypadku pożądane stężenie kwasu solnego osiągnięte zostaje kosztem w przybliżeniu 10-krotnego zmniejszenia się stężenia niklu.

Tablica I

| Ilość litrów stężonego HCl/litr roztworu podstawowego | 0     | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 10   |
|-------------------------------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Ilość moli HCl/litr roztworu podstawowego             | 3     | 6,24 | 7,3  | 7,84 | 8,16 | 8,37 | 8,87 |
| Ilość g niklu/litr roztworu podstawowego              | 167,0 | 83,5 | 55,6 | 41,8 | 33,4 | 27,8 | 15,2 |

Niskie stężenie niklu w roztworze doprowadzanym do rozdzielania drogą wymiany jonowej zależy nie tylko od działania rozrzedzającego dodawanego stężonego kwasu solnego. W przypadku podwyższania stężenia kwasu solnego w roztworze podstawowym do 9 moli na litr drogą wprowadzania osuszonego gazu HCl objętość roztworu nie zostanie w znacznym stopniu zmieniona, jednakże na skutek wysalającego działania kwasu solnego zostaną wytrącone z roztworu kryształy  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , a roztwór (ług) macierzysty będzie ponownie zawierał jedynie 20 do 25 g/litr niklu.

W oparciu o wyżej omawiany sposób oczyszczania stężonych roztworów niklu drogą wymiany jonowej, wydaje się niemożliwe aby mogły być przerabiane roztwory rozcieńczone, gdyż sposób ten drogą podwyższenia zawartości HCl nie byłby wystarczająco rentowny dla zastosowań przemysłowych.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu ciągłego oddzielania niklu, który nadawałby się do zastosowania na skalę przemysłową. Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że nikiel może być oddzielony od metali tworzących aniony chlorokompleksowe wówczas, gdy stężenie kwasu solnego w roztworze, uzyskiwane drogą traktowania koncentratów niklu stężonym kwasem solnym, obecnie zostanie zwiększone do 7–9

4

moli HCl/litr przez dodanie ilości stężonego kwasu siarkowego równoważnej zawartości niklu w roztworze, to jest zamiast dodawania stężonego roztworu kwasu solnego dodawany jest techniczny kwas siarkowy.

Tak więc według wynalazku koncentrat niklu, na przykład w postaci poflotacyjnego osadu węglanu niklu, osadu wodorotlenku niklu lub nawęglonego proszku niklu albo koncentratu podobnego rozpuszcza się w kwasie solnym, a czysty roztwór chlorków, otrzymany na przykład drogą filtrowania lub odwirowania zagęszcza się na przykład przez odparowanie, tak aby roztwór zawierał nie więcej jak 240 g Ni/l roztworu, ponieważ powyżej tej granicy następuje wydzielenie kryształów, najkorzystniej roztwór powinien zawierać 200 g Ni/l roztworu, po czym do ochłodzonego do 30°–40°C roztworu dodaje się stężony kwas siarkowy ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) w ilości wystarczającej do przeprowadzenia chlorku niklawego w siarczan niklawy ( $\text{NiSO}_4$ ), przy czym ilość kwasu solnego w roztworze doprowadzona zostaje do wartości 7–9 moli HCl/l roztworu. Następnie roztwór przepuszcza się przez kolumnę wymienniczą jonowego zawierającego anionit, najkorzystniej w postaci żywicy sztucznej, na której adsorbują się

zanieczyszczenia w postaci anionów chlorokompleksowych.

Z punktu widzenia istoty wynalazku temperatura roztworu przechodzącego przez kolumnę wymienniczą nie jest problemem krytycznym tak długo, dopóki nie przekracza temperatury nasycenia roztworu. Adsorpcja może być przeprowadzana również w temperaturze otoczenia jak i kilkunastu °C. Teoretycznie korzystniejsze są jednak wyższe temperatury, gdyż przyspiesza to dyfuzję. Ponieważ dla najczęściej używanej żywicy sztucznej (na przykład Varion AP) górna dopuszczalna temperatura wynosi 60°C, wybiera się więc temperatury pracy w granicach 40–50°C.

Z wypływającego z kolumny roztworu zawierającego siarczan niklawy oraz kwas solny w ilości 7–9 moli HCl/l roztworu oddestylowuje się stężony kwas solny o czystości analitycznej i wykrystalizowuje siarczan niklawy  $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Jeżeli produktem końcowym ma być  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , to otrzymany podczas destylacji krystaliczny  $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  rozpuszcza się ponownie w wodzie destylowanej i powtarza krystalizację w niższej temperaturze.

Wraz ze stężonym kwasem siarkowym wprowadzona do układu zostaje jedynie nieznaczna ilość wody, dlatego też zmniejszenie stężenia niklu jest niewielkie. Występujący poprzednio w roztworze

chlorek nikławy na skutek działania kwasu siarkowego przetworzony zostaje na siarczan nikławy, a wysalające działanie kwasu solnego nie dochodzi więc do skutku, a nawet rozpuszczalność siarczanu nikławego w 6—9 molowym roztworze HCl jest lepsza niż w czystej wodzie. Dalszym korzystnym działaniem dodania stężonego kwasu siarkowego jest to, że uwolnione jony chlorkowe ułatwiają i przyspieszają proces przechodzenia zanieczyszczających metali w aniony chlorokompleksowe, co z kolei podwyższa sprawność oddzielania.

Dalszą zaletą sposobu według wynalazku jest to, że umożliwia on równoczesną przeróbkę trudno wykorzystywalnych, zawierających mniej niż 20% HCl odpadowych roztworów kwasu solnego na pełnowartościowy stężony kwas solny o jakości odpowiadającej czystości analitycznej. Poprzez rozpuszczanie koncentratu niklu w kwasie odpadowym uzyskiwany jest rozcieńczony roztwór  $\text{NiCl}_2$ , który następnie drogą odparowywania jest silnie zagęszczony, na skutek czego ilość kwasu solnego, która pod względem oddziaływania na rozpuszczoną sól niklu równoważna jest stężonemu kwasowi siarkowemu, wystarcza do zapewnienia właściwego stężenia kwasu solnego w rezultacie zapewnienia oddzielania niklu drogą wymiany jonowej. Z oczyszczonego finalnego roztworu niklu oddestylowany zostaje czysty kwas solny.

Chociaż poszczególne kolumny wymienniczy pracują nieciągłe, ponieważ kolejno następuje nasywanie, wymiana i regeneracja, produkcja oczyszczonego roztworu  $\text{NiSO}_4$ , jak również roztworu  $\text{CoCl}_2$  jest prowadzona w sposób ciągły, przez zastosowanie obok siebie 3—4 kolumn z przesuniętymi etapami pracy.

Inną jeszcze zaletą sposobu według wynalazku jest to, że stosowana w kolumnie wymienniczy anionitowego sztuczna żywica adsorbuje również zanieczyszczenia wprowadzonego technicznego kwasu siarkowego, a dzięki temu mimo stosowania kwasów technicznych może być wytworzony analitycznie czysty produkt końcowy.

Niżej podane przykłady objaśniają wykonanie wynalazku otrzymania niklu nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Siarczkowy koncentrat niklu w celu polepszenia jego rozpuszczalności w kwasie solnym zostaje podgrzany do 760°C. Po ochłodzeniu stwierdzony został następujący skład koncentratu:

|           |          |          |
|-----------|----------|----------|
| Ni 58,00% | Ca 0,65% | Fe 1,30% |
| Co 7,35%  | Zn 1,95% |          |

1,2 kg wyzarzonego koncentratu było rozpuszczone w autoklawie przy podgrzewaniu w 4,8 litra 8,5 n HCl, który zawierał około 10 g/litr niklu w postaci siarczanu, następnie tak utworzony roztwór był filtrowany, a przesącz filtracyjny przemywany był około 0,3 litrami wody. Połączony z przemywającą wodą przesącz zawierał w litrze 132 g niklu oraz 113 g HCl, a całkowita objętość roztworu wynosiła 5,1 litra. Znajdujące się ewentualnie w roztworze jony Fe (II), zostały

utlenione drogą wprowadzenia gazowego chloru. Utlenianie ewentualnie istniejących jonów (Fe (II)) jest wprawdzie ważnym etapem przygotowywania roztworów, jednak operacja ta jest jako taka znana, dla wynalazku jest wszystko jedno czy utlenianie przeprowadzane jest przez wprowadzenie chloru w postaci gazu, czy przez dodawanie  $\text{H}_2\text{O}_2$ , albo też przez dodanie dowolnego innego środka utleniającego. Ze względów praktycznych jednak korzystny jest taki środek utleniający, który nie wprowadza w układ żadnych swobodnych jonów.

Następnie roztwór został odparowany do objętości 3,4 litra. Do każdego litra roztworu zawierającego 198 g niklu oraz 162 g kwasu solnego dodano ogółem 613 ml 93% technicznego kwasu siarkowego, a następnie 4 litry roztworu przy temperaturze 40—50°C przepuszczono od dołu do góry przez kolumnę wypełnioną żywicą wymiennika anionitowego (Varion AP). Towarzyszące nikłowi w postaci chlorokompleksowych anionów dotychczasowe zanieczyszczenia zostają zaadsorbowane na żywicy, a uzyskany po przepływie roztwór zawierał w litrze sole nikławe odpowiadające 168 g niklu, oraz 332 g kwasu solnego. Z żywicy za pomocą stężonego kwasu solnego zmyty został pozostający jeszcze zwilżający roztwór soli niklu, w ten sposób uzyskana została ciecz przemawająca zawierająca 10 g/litr niklu. Zaadsorbowane na żywicy w postaci chlorokompleksowej jony metali zostały wymyte czystą wodą, a z utworzonego roztworu związki metaliczne wytrącone zostały w znany sposób. Z oczyszczonego za pomocą żywicy roztworu siarczanu niklu w kwasie solnym drogą destylacji uzyskany został analitycznie czysty stężony roztwór kwasu solnego. Z zagęszczonej do stanu papkowatego pozostałości po destylacyjnej drogą dodania wody uzyskany został stężony roztwór, z którego wykrystalizowano siedmiohydrat siarczanu nikławego. Dane analityczne odnośnie do wytworzonego tym sposobem siedmiohydratu siarczanu nikławego są zestawione w tablicy II.

Tablica II

| Zawartość w % w $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wytworzonym zgodnie z wynalazkiem |        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Ni                                                                                          | 21,59% |
| Co                                                                                          | 0,16%  |
| Pb                                                                                          | 0,001% |
| Cu                                                                                          | 0,001% |
| Zn                                                                                          | 0,005% |
| Cd                                                                                          | 0,001% |
| Fe                                                                                          | 0,005% |
| As                                                                                          | 0,001% |
| Ca + Mg                                                                                     | 0,2%   |

Z danych przytoczonych w tablicy II wynika, że zawartość niklu w produkcie wytworzonym sposobem według przykładu jest wyższa niż wartość wymagana dla produktów handlowych, a ilość zanieczyszczeń jest znacznie mniejsza niż dopuszczalne wartości. Dzięki ustawieniu obok siebie

odpowiedniej ilości pracujących cyklicznie na przemian kolumn adsorpcyjnych, względnie wymywających, sposób według wynalazku jest prowadzony w sposób ciągły również na skalę przemysłową.

Przykład II. Wyszuszony przy 110°C techniczny  $\text{NiCO}_3$  zawierający oprócz 54% Ni jako zanieczyszczenia Co, Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, ogółem w udziale 1—2%. 1 kg osuszonego  $\text{NiCO}_3$  rozpuszczony został w 6 litrach 17% odpadowego kwasu solnego. W przesączu mającym około 6 litrów objętości znajduje się 540 g Ni w postaci chlorku, a ilość wolnego kwasu solnego wynosi 410 g. Przesącz odparowany został do 2,7 litra objętości [200 g Ni/litr]. Wraz z około 3,3 litra destylatu ułotniło się około 50 g HCl, tak że ilość pozostałego wolnego kwasu solnego wynosi około 360 g. Do zagęszczonego roztworu zostało dodane 530 ml 93% technicznego kwasu siarkowego, na skutek czego z  $\text{NiCl}_2$  powstało 670 g kwasu solnego. W przygotowanym do wymiany jonowej roztworze o objętości około 3,2 litra znajdowało się w sumie 1030 g wolnego kwasu solnego. Roztwór zawierał w każdym litrze 169 g niklu oraz 322 g kwasu solnego. Następne etapy obróbki zostały przeprowadzone analogicznie do opisanych w przykładzie I. Stopień czystości produktu wytworzonego sposobem II, odpowiadał danym otrzymanym w przykładzie I.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oddzielania niklu drogą wymiany jonowej od metali dających się przetworzyć na

aniony chlorokompleksowe, a zwłaszcza od kobaltu przez przepuszczanie przez anionit, roztworu zawierającego obok soli niklu i innych metali, 7—9 moli HCl/litr roztworu, **znamienny tym**, że

5 koncentrat niklu rozpuszcza się w kwasie solnym, a czysty roztwór chlorków metali zagęszcza się, tak ażeby roztwór zawierał co najmniej 240 g Ni/l roztworu, korzystnie 200 g Ni/l roztworu, po czym ilość kwasu solnego w roztworze doprowadza się do wartości 7—9 moli HCl/l roztworu  
10 przez wprowadzenie do roztworu stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w ilości wystarczającej do przeprowadzenia chlorku niklawego w siarczan niklawy, a następnie roztwór przepuszcza się przez kolumnę z anionitem, na którym adsorbuje się zanieczyszczenia w postaci anionów chlorokompleksowych, a z roztworu **wypływającego z kolumny** zawierającego  
15 siarczany niklawy i wolny kwas oddestylowuje się kwas solny i wykrystalizowuje czysty uwolniony siarczan niklawy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że koncentrat niklu rozpuszcza się w odpadowym kwasie solnym o stężeniu poniżej 20%, a po zakończonym oddzielaniu, jako produkt uboczny wytwarza się stężony kwas solny o czystości analitycznej.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że do wytwarzania roztworów soli niklu stosuje się takie koncentraty jak poflotacyjny osad węglanu niklawego, poflotacyjny osad wodorotlenku niklawego, nawęglone proszki metaliczne zawierające nikiel lub silnie zanieczyszczone metalami  
30 kryształami soli niklu.