



УКРАЇНА

(19) UA (11) 61687 (13) A

(51) 7 C22B3/10, C01G51/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КОБАЛЬТУ З СИЛІКАТНИХ ОКИСЛЕНИХ РУД ТИПУ ГЕТЕРОГЕНІТУ

1

2

(21) 2003032701

(22) 28 03 2003

(24) 17 11 2003

(46) 17 11 2003, Бюл. № 11, 2003 р.

(72) Федін Олександр Володимирович

(73) ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ

(57) Спосіб отримання кобальту з силікатних окислених руд типу гетерогеніту, при якому їх обробляють хімічними реагентами, який відрізняється тим, що силікатні окислені руди руйнують до суміші сульфатів, після чого з отриманого розчину кобальт осаджують електролізом у окрему тверду фазу.

Винахід відноситься до галузі гідрометалургійної промисловості, а саме, до способів гідрохімічної переробки силікатних окислених руд (СОР), тобто «мокрим» способом. Крім того, галуззю застосування винаходу є промисловість мінеральних добрив, а саме, використання відходів названого виробництва - фтористих газів - для розкладання силікатних кластерів.

Силікатні окислені руди після збагачення являють собою у сухому залишку близько 70% кварцового піску та суміш полісилікатів, алюмосилікатів, оксидів і гідроксидів, найголовніші з яких: Со (≈10%), Ні (≈1%), Сu (≈1%), Fe (≈2%), Mn (≈3%), Mg (≈2%), Са (≈10%), Al (≈1%). Найбільш цінними компонентами з них є перші три. При цьому руди, що містять кобальт, на Україні відсутні. Тому вилучення кобальту з імпоротної сировини СОР, що містить названий метал, повинно бути важливим напрямком національної гідрометалургії. Сировина, що названа, в більшій частині має південноафриканське походження, являє собою виключно СОР - частково збагачену поліметалічну суміш оксидів, ефективні способи переробки якої відсутні. Найбільш розповсюджені способи переробки кобальтових руд, крім СОР, являють собою класичну металургійну переробку виключно сульфур- та арсенізміщуючих концентратів і реалізуються на місці шляхом будівництва біля копальні металургійного виробництва (Дымов А.М., Володина О.А. // Заводск. лаборатория - 1946 - Т.12 - С.534, Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта - М. Наука, 1965). Переробка являє собою послідовні плавки відповідно на штейн та шпейзу, під час яких метали, що добуваються, концентруються і їх значно легше, ніж з оксидів, отримати у чистому вигляді. Для СОР ці

відомі технології непридатні. Тому звичайно СОР є предметом експорту. Удосконалення способу отримання кобальту обумовлено необхідністю подальшого процесу розробки гідрохімічних процесів переробки окислених руд, типовим представником яких є гетерогеніт, що важко перероблюється звичайними способами до товарних продуктів кобальту та його сполук.

Так, відомо спосіб гідрометалургійної обробки СОР шляхом видужування розчином сірчаної кислоти з попереднім відновленням воднем і наступною очисткою розчинів методом екстракції (Масляницкий И.Н., Кричевский Л.А. // Цветн. металлургия - 1955 - №3 - С.6).

Недоліками цього способу є необхідність мати водневу станцію для вироблення водню шляхом електролізу, яка вже є досить складним виробництвом і потребує значних витрат електроенергії, тому її функціонування буде рентабельним при досить великих об'ємах одержання кобальту, що малоймовірно за умовами роботи на імпортній сировині. Крім того, обробка воднем великих об'ємів СОР пожежо- і вибухонебезпечна. Відходом для цього етапу виробництва 1т кобальту буде біля 50т змоченого сірчаною кислотою кварцового піску, який потребує депонування на спеціальних сховищах і способи будь-якої переробки якого невідомі. При екстракційній очистці використовуються органічні рідини, що не змішуються з водою і вилучають із розчину кобальт, який потім реекстрагують знову сірчаною кислотою. При цьому дрібні краплі органічних речовин залишаються в розчинах кобальту у вигляді емульсій, в яких утримується і тим втрачається значна кількість металу. Ще одним недоліком цього етапу відомого способу є велика витрата органічних речовин.

(13) A

(11) 61687

(19) UA

Найбільш близьким по технічній суті до винаходу є спосіб гідрохімічного отримання кобальту з СОР концентрованим розчином хлориду магнію (Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я. Кобальт и никель - М Наука, 1975)

Недоліком цього способу є необхідність використовувати велику кількість концентрованого розчину дорогого хлориду магнію. В результаті обробки утворюється велика кількість гарячого шламу кварцового піску, що змочений концентрованим розчином хлориду магнію. Способи утилізації чи переробки останнього невідомі. Крім того, у шлам залишаються нікель, купрум та манган, що також являють собою цінні компоненти, що необхідні національній промисловості. Інші недоліки відомого способу полягають у неекономічності процесу внаслідок необхідності нагрівати і підтримувати тривалий час температуру вмісту автоклава, а потім охолоджувати реакційну суміш, безповоротно втрачаючи тепло, у необхідності використовувати автоклав зі спеціальною кислотоустійкою футеровкою, що значно здорожує обладнання, що використовується, в ході хімічної реакції, суть якої в вибірному окисненні кобальтом хлорид-іонів, виділяється вільний газоподібний хлор - отруйний газ, в ході процесів, що проходять, сам розчин хлориду магнію забруднюється його гідроксидом, що в значній кількості залишається у розчині, і потребує трудомісткого очищення.

Технічна задача, яку вирішує заявлений винахід - розробка нового способу переробки окислених руд типу гетерогеніту, до складу яких входить кобальт, який дозволяє підвищити економічність процесу і провести його без утворення токсичних відходів.

Суть винаходу складається в тому, що СОР руйнують до суміші сульфатів хімічними реагентами, після чого з отриманого розчину кобальт осаджують електролізом у окрему тверду фазу.

Для цього СОР обробляють сумішшю сірчаної і плавикової кислот. При цьому увесь кварцовий пісок та силікатні кластери перетворюються на газ SiF_4 , який є вихідною сировиною великої галузі хімічної промисловості силіцію, що перероблює його на силіційфториди натрію, амонію, кальцію, магнію, цинку, алюмінію (інсектициди, дефоліанти, консерванти деревини та ін.). Ця процедура дозволяє вивільнити з полісилікатних кластерів оксиди кобальту та інших металів, які розчинні у сірчаній кислоті з утворенням відповідних солей.

Розчин відокремлюють від нерозчинного у сірчаній кислоті шламу, кількість якого не перевищує декількох відсотків від первісної кількості СОР, і піддають електролізу з графітовими електродами. При цьому гідроксид кобальту виділяється на аноді. Цей процес найкраще йде з окисленою формою кобальту. Якраз у гетерогеніті кобальт має найвищий ступінь окислення. З другого боку, щоб уникнути катодного виділення кобальту, в електроліт додають сіль купруму, останній йде на катод, нікель залишається у розчині, а на аноді виділяється гідроксид кобальту. Якраз у гетерогенітовому концентраті вже міститься купрум (див. вище склад СОР). Тому одночасно з кобальтом за одну стадію отримують і металічний купрум. Із розчину, що залишився, при необхідності осаджують манган гіпохлоритом.

Вилучення мангану являє собою одну з найбільш важких задач вироблення кобальту.

Задовільного способу для цього невідомо і доводиться залишити манган у кількості, що допустимо погіршує якість кобальту при подальшій використанні останнього. З іншого боку, досить важко вилучити з розчину манган без кобальту. Звичайно в кеках мангану залишається біля 1 кг кобальту на кожних 10 кг мангану. Запропонований же спосіб дозволяє отримати з СОР чистий манган, тому що кобальт попередньо вилучається електролізом.

Таким чином, гідрохімічний спосіб отримання кобальту з СОР типу гетерогеніту дозволяє практично повністю переробити СОР до товарних сполук кобальту без утворення токсичних відходів. При цьому способі, крім кобальту, стануть можливими для кількісного отримання багато інших поліметалів, що за відомими способами безповоротно втрачаються у токсичних відвалах.

Приклад. Гетерогенітовий концентрат фірми Macklain International Machine Tool Corporation, що містить кобальт, обробляють сумішшю сірчаної та плавикової кислот для зруйнування полісилікатних кластерів. Отриманий розчин піддають електролізу на графітових електродах, при цьому на аноді виділяється гідроксид кобальту, а на аноді - купрум. Отриману суспензію спрямовують на центрифугу. Осад нагрівають у електропечі і отримують товарний продукт оксиду кобальту. Фугат містить суміш солей нікелю і поліметалів, які можуть бути вилучені відповідним шляхом.