



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **282 244 A5**

5(51) C 22 B 23/04

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 22 B / 326 838 1	(22)	23.03.89	(44)	05.09.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Pädagogische Hochschule „Karl Liebknecht“, Am Neuen Palais, Potsdam, 1500, DD
(72)	Schneider, Hans-Joachim, Dipl.-Chem.; Jennert, Rolf; Uhlemann, Erhard, Prof. Dr.; Ludwig, Eberhard, Dr.; Rath, Lutz, Dipl.-Päd., DD
(73)	siehe (71)

(54) **Verfahren zur Gewinnung von Nickel aus nickelhaltigem Eisenvanadat**

(55) Verfahren; Rückgewinnung; Nickel; Nickelverbindungen; Eisenvanadat; Erdölrückstände; Wertstoffrückgewinnung; verbrauchte Katalysatoren

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung reiner Nickelverbindungen aus nickelhaltigen Eisenvanadaten, die bei der Aufarbeitung von Erdölrückständen oder von verbrauchten Katalysatoren anfallen. Ziel der Erfindung ist ein Verfahren, welches es gestattet, bei geringem Aufwand an Energie und Chemikalien umweltfreundlich Nickel aus den Vanadaten herauszulösen und als reine Verbindungen zu fällen, während der Rückstand für eine nachfolgende naßchemische Gewinnung des Vanadiums aktiviert wird. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das nickelhaltige Eisenvanadat in wäßriger Suspension gegebenenfalls bei Anwesenheit geringer Mengen an zusätzlichen Oxidationsmitteln wie Chloraten bei 20°C mit Luft behandelt wird. Nach Abtrennung mitextrahierten Eisens und Vanadiums bei $pH = 5 \dots 5,7$ kann aus der Lösung eine reine Nickelverbindung gewonnen werden, wobei die Lösung bis zu $0,3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ Nickel und gegebenenfalls $0,2 \text{ bis } 0,3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Kaliumchlorat enthält, welches durch Reaktion mit Eisen(II)-salze beseitigt werden kann.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Gewinnung reiner Nickelverbindungen aus nickelhaltigen Eisenvanadaten, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Eisenvanadat unter Einleiten eines sauerstoffhaltigen Gases bei einer Temperatur von 5... 100°C einer Laugung mit Wasser oder Lösungen von Oxidationsmitteln unterzogen wird, ein pH-Wert von 5... 5,7 eingestellt wird, anschließend eine Filtration erfolgt, wobei aus dem Filtrat auf an sich bekannte Weise reine Nickelverbindungen gewinnbar sind, und der Laugungsrückstand für eine anschließende Gewinnung weiterer Wertstoffe aktiviert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Laugung ohne mechanische Vorbehandlung und ohne mechanische Verrührung erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1. und 2., **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidationsmittel Chlorate sind.
4. Verfahren nach Anspruch 1–3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das sauerstoffhaltige Gas Luft ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1–4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Laugung bei 20°C erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung reiner Nickelverbindungen aus nickelhaltigen Eisenvanadaten, wie sie bei der Aufarbeitung von Rückständen der Erdölindustrie anfallen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur Aufarbeitung nickelhaltiger Produkte insbesondere von nickelhaltigen Erzen sind bereits technische Verfahren in Anwendung (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Hrsg. Wilhelm Foerst, München–Berlin–Wien, Urban und Schwarzenberg, 3. u. 4. Auflage; Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Nickel, Teil AI, 1967, Verlag Chemie GMBH, Weinheim/Bergstraße).

Bekannte Verfahren sind das MOND-Verfahren (Gewinnung von Nickel durch Nickelcarbonylbildung), das SHERRITT-GORDON-Verfahren (Laugung mit Ammoniak unter Druck, das INCO-Verfahren (Laugung mit Ammoniak/Ammoniumverbindungen), das NICARO-Verfahren (ammoniakalische Laugung unter Luftenleiten), das SILL-Verfahren (alkalischer Aufschluß und anschließende schwefelsaure Laugung) sowie Laugungen mit Mineralsäuren.

Die Verfahren zur Auslaugung des Nickels aus Erzen oder anderen nickelhaltigen Produkten erfordern oftmals eine mechanische und/oder thermische (Rösten) Vorbehandlung. So hat sich technisch das Reduktions-Röst- und Ammoniumcarbonat-Auslaugeverfahren für Erze bewährt.

Nachteilig bei den Röstverfahren, die der ammoniakalischen Laugung oftmals vorausgehen, ist der hohe Energieaufwand (DE 2300 172, US 4329 192, JP 58 1028). Verfahren, die Nickel über das Carbonyl abtrennen, führen zwar zu qualitativ reinem Nickel, verbrauchen aber zur Carbonylbildung ebenfalls erhebliche Energiemengen (DD 18 178, GB 1300 445). Im Falle des vorliegenden nickelhaltigen Eisenvanadats liefert die ammoniakalische Laugung unbefriedigende Ausbeuten. Die Laugung mit Ammoniumchloridlösung (100 g/l) ergibt eine Nickelausbringung von 70–75%. Dabei werden Vanadium und Eisen mit extrahiert, was eine Aufbereitung der Lösung erschwert.

Die Anwendung von Mineralsäuren führt in Abhängigkeit vom Material oftmals zu guten Ausbeuten. Nachteilig erscheint hier aber die Mitextraktion weiterer im Material vorhandener Metalle, so daß die Aufarbeitung der Lösungen ebenfalls mit erheblichen Problemen der Metalltrennung verbunden ist. Weiterhin bekannt ist die Extraktion von Nickel mit organischen Extraktionsmitteln (US 4010237, DE 3707261). Als Nachteile dieser Verfahren sind die Extraktion bei erhöhten Temperaturen und die Kosten für das Extraktionsmittel zu nennen.

Nach DE 3707 261 dient die Chelatextraktion vorzugsweise nur der Metalleanreicherung in den Lösungen, und es bedarf weiterer Verfahren zur Trennung und Fällung der extrahierten Metalle.

Eine Gewinnung von Nickel aus Produkten, die neben anderen Elementen auch Vanadium enthalten, ist in den Patentschriften US 4443415, DE 3402356 und DE 3521092 angegeben.

Die Patentschrift US 4443415 beschreibt ein Verfahren zur Rückgewinnung von Vanadium und Nickel aus Petrolkoks, der 50% Kohlenstoff, bis 10% Eisen, Vanadium, Nickel und Schwefel enthält, wobei Nickel als Schwefelverbindung vorliegt.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist der Energieaufwand zum Erreichen optimaler Druck- und Temperaturbedingungen für die Behandlung des aus Petrolkoks und Natriumcarbonatlösung angerührten Schlamms im Autoklaven.

Das Verfahren zur Verarbeitung von nickel- und vanadiumhaltigen Rückständen (z. B. Erdölraschen, Katalysatoren) nach DE 3420356 sieht eine mechanische Zerkleinerung des Materials, ein Vermischen mit Alkaliverbindungen und ein Erhitzen in einem Ofen mit oxidierender Atmosphäre zur Schmelze der Alkaliverbindungen vor. Mit Schwefelträgern wird vanadiumarmer Nickelstein und nickelarme Vanadiumschlacke gebildet, getrennt abgezogen und der weiteren Verarbeitung zugeführt.

Dieses Verfahren erfordert ebenfalls einen erheblichen Energieaufwand, um die erforderliche Schmelztemperatur zu erreichen. Des weiteren fallen Produkte an, die weiteren Verarbeitungsstufen unterzogen werden müssen.

Ein Verfahren zur Abtrennung von Metallverbindungen durch Reduktion aus Stäuben, Schlämmen, Schwerölaschen ist in DE 3210092 dargelegt. Bei diesem Verfahren liegen die Nachteile in der Anzahl der Verarbeitungsschritte und damit einem hohen Apparate- und Geräteaufwand, zum anderen werden durch den Aufschluß mit Schwefelsäure Eisen, Nickel und Vanadium in Lösung gebracht, so daß das Mitfällen von Eisen wahrscheinlich ist und somit verunreinigtes Ammoniumpolyvanadat gebildet wird.

Weiterhin bekannt ist die Gewinnung von Nickel aus nickelhaltigem Eisenvanadat mit Chloratlösungen durch mechanisches Verrühren. Jedoch muß dabei mit einem größeren Chloratüberschuß gearbeitet werden, und es verbleiben z. B. bei einem Einsatz einer Kaliumchloratlösung von 100g/l unter den angegebenen Bedingungen 19–22g/l Kaliumchlorat in der Lösung. Diese Chloratlösungen stellen eine erhebliche Umweltbelastung dar und müssen durch weitere Verfahrensschritte beseitigt werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Gewinnung von Nickel aus nickelhaltigem Eisenvanadat anzugeben, das bei geringem energetischen und apparativen Aufwand und unter Minimierung des Chemikalieneinsatzes in möglichst wenigen Verfahrensschritten sowie mit geringer Umweltbelastung eine hohe Nickelausbringung gewährleistet.

Darlegung der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, aus nickelhaltigem Eisenvanadat das Nickel mit guten Ausbeuten zu extrahieren, dabei die Mitextraktion von Eisen und Vanadium möglichst gering zu halten und das Verfahren durch geringen Chemikalieneinsatz umweltfreundlich zu gestalten.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, indem das aufzuarbeitende nickelhaltige Eisenvanadat einer Extraktion mit Wasser oder verdünnten Chloratlösungen unter Einleiten von Preßluft in einem Temperaturbereich von 5 bis 100°C, vorzugsweise bei 20°C, (und unter Normaldruck) unterzogen wird, daß ein pH-Wert von 5–5,7 eingestellt wird, um Eisen und Vanadium auszufällen, wobei gegebenenfalls die Lösung aufoxidiert wird, anschließend eine Filtration erfolgt, aus den Filtraten nach bekannten Verfahren reine Nickelverbindungen gewonnen werden und der Laugungsrückstand für die anschließende naßchemische Gewinnung des Vanadiums aktiviert wird.

Bereits bei der Extraktion mit Wasser und zweistündigem Einleiten von Preßluft (0,45MPa) lassen sich bei 20°C 84% des Nickels ausbringen.

Bei der Verwendung von Kaliumchloratlösungen mit einer Massekonzentration von $5\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ an Stelle von Wasser werden 92–94% Nickel extrahiert. Durch günstiges Einleiten der Preßluft erfolgt eine Vermischung der Produkte, so daß eine zusätzliche mechanische Vermischung durch Rühren entfällt.

Bei der Verwendung der o. g. Kaliumchloratlösung ($5\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) verbleiben im Filtrat nur $0,2\text{--}0,3\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ Kaliumchlorat, während der Hauptanteil zu Chlorid umgesetzt wird.

Die entstehende Lösung aus der Chloratlaugung, die neben Nickel noch geringe Mengen an Eisen und Vanadium enthält, wird mit einer alkalischen Lösung auf $\text{pH} = 5\text{--}5,7$ eingestellt, wobei 99,9% Vanadium und 99,5% Eisen sowie 8–10% Nickel gefällt werden. Der entstehende Schlamm kann erneut der Nickellaugung zugeführt werden und aus dem Filter läßt sich nach bekannten Methoden Nickel in Form reiner Verbindungen gewinnen.

Die Lösungen aus der Laugung mit Wasser werden zur vollständigen Vanadium- und Eisenabtrennung bei $\text{pH} = 5\text{--}5,7$ zweckmäßigerweise aufoxidiert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Je 100g nickelhaltiges Eisenvanadat (V: 10%, Ni: 2,9%, Fe: 19%, S: 2%, H₂O: 34%) werden in 200ml Wasser suspendiert und 1h unter 0,45MPa Preßluft bei verschiedenen Temperaturen eingeleitet. Dabei ergeben sich die folgenden Extraktionsausbeuten der interessierenden Metalle:

δ °C	R_{Ni} %	R_V %	R_{Fe} %	pH der Filtrate
20	82,2	7,8	2,1	2,4
40	83,8	8,1	2,1	2,3
60	84,7	7,9	2,1	2,3
80	85,1	7,8	1,8	2,2
100	84,2	7,4	1,7	2,2

Bei erhöhten Temperaturen liegen die Extraktionsausbeuten an Nickel nur 2–3% über denen bei 20°C.

Beispiel 2

In je 100g in 200ml Wasser suspendiertes nickelhaltiges Eisenvanadat (V: 10%, Ni: 2,9%, Fe: 19%, S: 2%, H₂O: 34%) wird bei 20°C Preßluft (0,45MPa) eingeleitet. Die Extraktionsausbeuten betragen:

Zeit min	R_{Ni} %	R_V %	R_{Fe} %
10	78,2	6,8	1,6
30	81,3	8,2	1,8
60	82,2	7,8	2,1
120	84,1	7,6	2,1
180	84,0	8,1	2,1
420	83,2	8,4	2,1

Beispiel 3

100 g nickelhaltiges Eisenvanadat (V: 10%, Ni: 2,9%, Fe: 19%, S: 2%, H₂O: 34%) in 200 ml einer Kaliumchloratlösung der Massekonzentration $5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ werden 2 Stunden mit Preßluft (0,45 M Pa) behandelt. Dabei gehen 2,7 g Nickel (93%), 0,12 g Vanadium (1,2%) und 0,3 g Eisen (1,6%) in Lösung. Der pH-Wert der Lösung beträgt 1,9.

Beispiel 4

Eine Lösung (Filtrate, wie sie bei der Extraktion aus Beispiel 3 anfallen) der Zusammensetzung $11,4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Nickel, $1,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Eisen und $0,6 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Vanadium, pH = 1,9 wird auf pH = 5,5 eingestellt. Dabei werden 99,9% Vanadium; 99,5% Eisen und 8,5% des Nickels gefällt. Der gefällte Schlamm kann erneut der Nischeextraktion zugeführt werden. Aus dem Filtrat ($10,4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Nickel, $0,0075 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Eisen und maximal $0,0006 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Vanadium) läßt sich reines Nickelhydroxid ausfällen, indem die Lösung auf pH = 11 eingestellt wird. Es verbleiben bis zu $0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ Nickel in der Lösung.