



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 66920
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti ajankohdy 00 12 1984
Patent meddelat

(51) Kv.Kt.³ /Int.Cl.³ C 25 C 1/08

(21) Patentihakemus — Patensöknings	802564
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	14.08.80
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	14.08.80
(41) Tulit julkaiksi — Blivit offentlig	15.02.81
(44) Nähtävöispanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.08.84
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	14.08.79
Kanada(CA) 333733	

(71) Inco Limited, 1 First Canadian Place, Toronto, Ontario M5X 1C4,
Kanada(CA)

(72) Victor Alexander Ettel, Mississauga, Ontario,
Eric August Pierre Devuyst, Toronto, Ontario,
Juraj Babjak, Mississauga, Ontario,
John Ambrose, Oakville, Ontario,
Gerald Vernon Glaum, Oakville, Ontario, Kanada(CA)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Kloorivapaiden koolttielektrolyyttien valmistaminen -
Framställning av klorfria kooltelektrolyter

Kloorivapaiden kobolttielektrolyyttien valmistaminen

Tämä keksintö koskee koboltin elektrolyyttistä talteenottoa, ja erikoisesti sen talteenottoa koboltti-(3)-oksidihydraatin lietteestä, joka sisältää epäpuhtautena kloridi-ioneja.

Koboltin talteenotto erilaisista prosessivirroista voidaan sopivasti suorittaa saostamalla koboltti ensin hydrattuna oksidina ja liuottamalla se sitten elektrolyytin valmistamiseksi, josta koboltti voidaan erottaa sähköön avulla. Milloin, kuten on tavallista, prosessivirta sisältää merkittäviä määriä muita metalleja, huomattavimmin nikkeliä, läsnäolevan koboltin suhteellisen määrän merkittävä nosto voidaan saavuttaa saostamalla koboltti hapettavissa olosuhteissa, jotka varmistavat sen koboltti-(3)-oksidihydraatin muodostumisen, jota joskus sanotaan koboltti-(3)-hydroksidiksi, $\text{Co}(\text{OH})_3$. Tällainen hapettava saostuminen saavutetaan, jos prosessivirtaa käsitellään natriumhypokloriitilla tai kloorilla emäksen läsnäollessa.

Vaikka taloudellisesta näkökulmasta kobolttipitoisen oksidihydraatin muodostamisprosessi kloorin avulla onkin kiinnostava, este sen kaupalliselle soveltamiselle johtuu siitä, että tuloksena oleva suodatinkakku on kylästetty kloori-ioneilla. Kaksi ei-toivottua seurausta on tuloksena kloridi-ionien läsnäolosta elektrolyytistä, josta koboltti tulisi sähköisesti ottaa talteen. Ensimmäisin on välttämätöntä käyttää suhteellisen kalliita anodeja sähköisessä talteenotossa, sillä yleensä käytetyt lyijyseosanodit syöpyvät nopeasti kloridia sisältävässä elektrolyytissä. Lisäksi sähköiseen talteenottoon kloridia sisältävistä elektrolyyteistä liittyy kloorin päästöjä, joka ei ole ympäristön kannalta hyväksyttävää ja tekee välttämättömäksi käyttää kalliita suojuuksia, jotta vältetään kloorin kulkeutuminen ympäristöön.

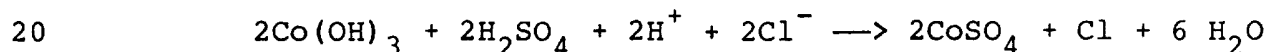
Tämä keksintö koskee menetelmää, jossa voidaan käyttää koboltti-(3)-oksihydraatin kloridikyllästettyjä suodatinkakkuja liuoksen valmistamiseksi, josta sähköisesti voidaan suorittaa talteenotto ilman edellämainittuja esteitä.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä syötettävä kobolttimateriaali, joka käsittää koboltti-(3)-oksidihydraatin saostuman, liuotetaan koboltin sähkötalteenottovaiheesta saatuun käytettyyn sulfaattielektrolyyttiin, ja jossa ainakin jompikumpi syötetystä tai kulutetusta elektrolyytistä sisältää kloridi-ioneja, ja jolle on tunnusmerkilistä, että syötetty aine lietetään kulutetun elektrolyytin kanssa, puhtaltamalla lietteeseen ilmaa ajanjakson, joka on riittävä vapauttamaan kaasumaisen kloorin olennaisesti kaikista kloridi-ioneista lietteessä, ja olennaisesti kaikki koboltti deklooratussa lietteessä liuotetaan käsittelemällä lietettä pelkistysaineella, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää rikkidioksidin, vetyperoksidin ja orgaaniset reagentit, jotka voivat pelkistää koboltin sen kaksiarvoiseen tilaan, aikaansaamaan olennaisen kloridivapaan, kobolttia sisältävän liuoksen, josta koboltti voidaan ottaa talteen sähköisesti.

Erikoisen hyödyllisiä aineita kobolttisyöttösakan valmistamiseksi, jota käytetään keksinnön menetelmässä, ovat sekoitetut koboltti/nikkeliperussakat, jotka muodostuvat välivaiheina erilaisissa nikkelin talteenottomenetelmissä. Edellyttäen, että sekoitettu sakka sisältää nikkeliä määrän, joka on ainakin yhtä suuri kuin sen kobolttipitoisuus, perusnikkeliainesta voidaan pitää pohjana, joka tarvitaan saostamaan haluttu kobolttiaines, joka voidaan saavuttaa seuraavalla tavalla. Sekoitettu sakka jaetaan kahteen jakeeseen. Ensimmäinen näistä jakeista liuotetaan laimeaan mineraalihapon vesiliuokseen, jota senjälkeen käsitellään kloorilla, kun samaan aikaan sekoitetun sakan toinen jae lisätään ensimmäisen jakeen liuokseen sillä nopeudella, että ylläpidetään pH-arvoa

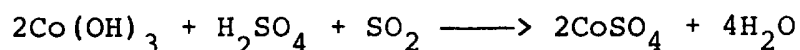
suunnilleen välillä 2,5-4,5. Tällä tavoin olennaisesti kaikki koboltti sekoitetussa sakassa on koboltti-(3)-oksidihydraatin muodossa, ja vain pieni osa läsnäolevasta nikkelistä sekoitetussa sakassa on läsnä koboltin syöttösakassa. Tästä koboltin syöttösakan valmistusmenetelmästä on väistämättä tuloksena sen kyllästyminen kloridilla.

On huomattu, että menetelmä liettää kobolttipitoisen oksidihydraatin sakkaa happamalla, sulfaattia sisältävällä käytetyllä elektrolyytillä ja viedä liete ilmapuhallukseen on tehokas keino vapauttaa olennaisesti kaikki mukaan tulleet kloridi-ionit kaasumaisena kloorina. Kloorinpoistovaihe on välttämätön ja on yhtä tehokas olipa kyllästävää kloridi läsnä syöttösakassa tai käytetyssä elektrolyytissä. On olennaista, että kloorin poisto lietteestä tapahtuu ennen uuttovaihetta, so. ennen pelkistysaineen viemistä lietteeseen. Tämä siksi, että kobolttisakka esittää osaa kloorin poistossa, jonka uskotaan tapahtuvan seuraavan kaavan mukaan:



Yllämainittu reaktio voidaan suorittaa huoneenlämpötilassa, mutta kineettisistä syistä on parempi suorittaa se suunnilleen lämpötilassa 60-65°C. Tällaisissa olosuhteissa voidaan saavuttaa kloridin jäännösionikonsentraatio, joka on alle 20 mg/l, noin 30 minuutissa, puhaltamalla ilmaa ja kohdistamalla mekaanista sekoitusta lietteeseen.

Kloridi-ionien poistamisen jälkeen lietteestä käytetään pelkistysainetta liuottamaan sakassa oleva koboltti. Pelkistysaine voi olla rikkidioksidi, jossa tapauksessa uuttaminen todennäköisesti käsittää seuraavan reaktion:

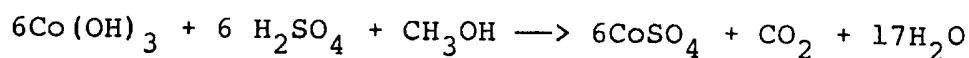


Koska liukeneminen tällä tavoin lisää sulfaatti-ionikonsentraatiota, tulee välttämättömäksi valvoa sen muodos-

tumista. Tämä voidaan tehdä poistamalla osa kobolttisulfaattiliuoksesta, mieluummin ennen kuin se on puhdistettu, ja käsittelemällä sitä natriumkarbonaatilla kobolttikarbonaatin saostamiseksi, josta osaa voidaan käyttää epäpuhtaan elektrolyytin käsittelemiseen raudan poistamiseksi siitä, samalla kun jäännös voidaan uudelleen liuottaa puhdistettuun elektrolyyttiin sen pH-arvon säätämiseksi.

Vaihtoehtoisesti koboltti-(3)-sakka voidaan liuottaa ilman sulfaatin muodostumista, jos käytetään muuta pelkistintä kuin rikkidioksidia. Vetyperoksidia voidaan käyttää pelkistysaineena tähän tarkoitukseen, joskin sen hinta tekee sen vähemmän mielenkiintoiseksi kuin muut reagentit.

On tunnettua, että monet orgaaniset reagentit hape-tetaan kobolttihydroksidilla, ja tällaiset reagentit ovat sopivia pelkistämään koboltin sen divalenttiin tilaan. Alkoolien, aldehydien ja ketonien käyttöä tähän tarkoitukseen ehdotetaan sellaisissa julkaisuissa kuten S. Ludwik: "Oxidation of Some Organic Compounds by Cobaltic Hydroxide", Roczniki Chemii, 1973, 47, p. 43, ja C.E.H. Bawn ja A.G. Whittle; "Reactions of the Cobaltic Ion, Part III: The Kinetics of the Reaction of the Cobaltic Ion with Aldehydes and Alcohols", J. Chem. Soc., 1951, p. 343. Erikoisesti pidetään edullisena metanolin käyttöä pelkistimenä koboltille, jossa tapauksessa tapahtuvan reaktion uskotaan olevan seuraavanlainen:



Tämä reaktio etenee nopeasti liukenemisen alkuvaiheissa, On kuitenkin huomattu, että senjälkeen, kun koboltin liukeneminen on edistynyt määrään 85-90 % täydellisestä, uutto tulee hitaammaksi ja silloin on parempi turvautua eri pelkistimeen uuton saattamiseksi loppuun. Loppukäsittely voidaan sopivasti suorittaa rikkidioksidilla tai vetyperoksidilla. Kun tämä tehdään, voidaan saavuttaa koboltille 98-99 % kokonaisliukeneminen, jolloin uuton kokonaisaika

on samaa luokkaa kuin käytettäessä rikkidioksidia ainoana pelkistimenä.

Kun SO_2 käytetään koko uuttoon tai osaan siitä, on toivottavaa käyttää lyhytaikaista ilman puhallusta uuton jälkeen kaiken SO_2 :n eliminoimiseksi liuoksesta.

Samalla kun kloorinpoistovaihe, joka suoritetaan keksinnön mukaisesti, poistaa lietteestä kloridi-ionit, jotka olivat läsnä sellaisenaan joko syöttösakassa tai uudelleen kierrätetyssä käytetyssä elektrolyytissä, saattaa ilmaantua ongelmia, jos elektrolyytti sisältää klooraatti-ioneja. Viimeksimainittu saattaa aiheutua kantavan, sähköllä käsiteltävän elektrolyytin kloridilla kyllästymisestä, johtuen lisättyjen reagenttien epäpuhtaudesta, esim. säädettäessä pH-arvoa. Anodisista olosuhteista johtuen sähköisen talteenoton aikana voi tuloksena olla klooraatti-ionien muodostuminen mistä tahansa kloridista liuoksessa. Ilman puhalluskäsittely ei poista klooraatti-ioneja, ja sitä seuraavaan koboltin pelkistysuuttoon liittyisi klooraatin pelkistyminen, niin että "dekloorattu" liete sisältäisi taas epäpuhtautena kloridi-ioneja. Vastaavasti, milloin klooraatti-ioneja on läsnä uudelleen kierrätetyssä käytetyssä elektrolyytissä, vältetään edellä kuvattu ongelma pelkistämällä klooraatti-ionit kloridi-ioneiksi ennen tämän elektrolyytin liettämistä koboltti-(3)-syöttöaineella. Tämä voidaan aikaansaada monilla tunnetuilla tavoilla, esim. lyhyellä rikidioksidin puhaltamisella. Työvaiheiden järjestys tällaisessa tapauksessa on:

- i) käsitellään käytettyä elektrolyyttiä rikkidioksidilla ClO_3 :n pelkistämiseksi Cl^- :ksi;
- ii) lietetään käsitelty elektrolyytti kobolttipi-toisella syöttösakalla;
- iii) kohdistetaan lietteeseen ilmasuihku läsnäolevan Cl^- :n vapauttamiseksi kaasumaisena kloorina, ja
- iv) lisätään pelkistävä aine liukenemisen aikaansaamiseksi.

Kun uuttovaiheen lopussa jonkinverran jäännöstä jää liukenematta, ei ole välttämättä taloudellista erottaa sitä tässä vaiheessa. Näin ollen jäännös voidaan jättää liuokseen, kunnes viimeksimainittua on käsitelty lyijyn ja raudan poistamiseksi siitä, ja yhdistetty jäännös ja saostetut epäpuhtaudet voidaan sitten erottaa liuoksesta.

Lyijyn ja raudan erottaminen kobolttiliuoksesta voidaan suorittaa millä tahansa tavanomaisella tavalla. Pidetään edullisena käsitellä liuosta bariumkarbonaatilla lyijyn poistamiseksi ja senjälkeen kobolttikarbonaatilla raudan poistamiseksi. Milloin kuparia on läsnä epäpuhtautena, osa kuparista voidaan saostaa raudanpoistovaiheessa.

On edullista poistaa sinkki-, kupari- ja nikkeli epäpuhtaudet ioninvaihtohartsien avulla. Tällainen puhdistustapa tehdään taloudellisesti hyväksyttäväksi käyttämällä sitä sähköisen talteenottovaiheen yhteydessä, jossa poistetaan huomattava osa koboltista, so. alennetaan koboltti-pitoisuus elektrolyytissä ainakin määrällä noin 35 g/l. Toimittaessa näin korkealla määrällä voidaan käyttää väkeviä elektrolyyttejä, niin että annetun kobolttimäärän puhdistaminen tuo mukanaan suhteellisen pienen elektrolyyttimäärän käsittelymisen, joka voidaan käsitellä suhteellisen pienessä hartsikerroksessa.

Sinkki poistetaan edullisesti käyttäen hartsia, joka sisältää di(2-etyyliheksyyli)fosforihappoa (josta tämän jälkeen käytetään lyhennystä D2UHPA). Tällainen hartsi, jota on kaupallisesti saatavissa toiminimellä Bayer AG, tunnetaan nimellä: Lewatit 0C1026 (tavaramerkki) ja on styreenidivinylibentseenin makrohuokoinen kopolymeeri, sisältäen noin 150 g D2EHPA litraa kohti hartsikerrosta. Tämän hartsin käyttö sinkin poistamiseksi sulfaattiliuoksista, jotka sisältävät 40 g/l kobolttia, on sinänsä tunnettua, ja nyt on havaittu olevan tehokasta käsitellä väkempiä liuoksia, joita pidetään edullisina tämän keksinnön menetelmässä, jossa koboltin määrä on luokkaa 100 g/l tai suurempi.

Nikkelin poistaminen suoritetaan edullisesti käyttämällä hartsia, jossa on toiminnallisia bis-(2-pikolyyli)-amiiniryhmiä, kuten toiminimeltä Dow Chemicals saatavissa olevassa hartsissa merkiltään XF4195. Vaikka tämän hartsin ilmoitettu selektiivisyys koboltin ja nikkelin välillä onkin vähemmän mielenkiintoinen kuin monien muiden hartsi-

5 ilmoitetut selektiivisyysarvot, XF4195-hartsin havaittiin yllättäen olevan paljon tehokkaampi kuin mikään muu tällaisista muista hartseista nikkelin poistamiseksi alhaisille tasoille väkevistä koboltiliuoksista (so. liuoksista, jotka sisältävät enemmän kuin 50 g/l kobolttia).

10

Nykyisin käytettyihin menetelmiin koboltin ottamiseksi talteen sähköisesti liittyy poikkeuksetta pussittomat kennot ja työskentelyn suhteellisen alhaisella koboltipitoisuudella (so. alle 15 g/l) hyväksyttävän virran tehokkuuden saavuttamiseksi. Vaikka katodilaatikkojen käyttö suurempien pitoisuuksien saavuttamiseksi on hyvin tunnettua nikkelin talteenotossa sähköllä, koboltin tuottajat eivät ole voineet käyttää tällaisia menetelmiä johtuen niiden taipumuksesta kobolttioksidiliejun ja myöskin kipsin saostumiseen, joista aiheutuu diafragmojen tukkeutuminen. Nyt on yllättäen havaittu, että jos haettu pitoisuus ei ole hieman vaan olennaisesti suurempi, so. suunnilleen välillä 35-60 g/l, esim. 45 g/l, silloin, edellyttäen, että käytetään diafragmakkenoja, sähköinen talteenotto voi edistyä tyydyttävästi suurella virran teholla ja ilman liejun muodostumisen ongelmia. Pidämme edullisena käyttää kennoja, joissa diafragma on pussin muodossa ympäröiden kutakin anodia, anodien ollessa tavanomaista lyijyyn perustuvaa ainetta, koska kloridi-ionit ovat poissa elektrolyytistä.

15

20

25

30

Keksinnön menetelmää kuvataan nyt yksityiskohtaisemmin viitaten seuraaviin esimerkkeihin.

Esimerkki 1

Käytettiin märkää $\text{Co}(\text{OH})_3$ -kakkua, joka sisälsi 23 % Co ja 0,1 % Cl^- . (Ellei toisin ilmoiteta, kaikki mainitut prosenttiluvut tässä ovat painoprosentteja.) Alkukokeet

35

osoittivat, että jos tällainen kakku pelkästään liuotetaan happamaan sulfaattiliuokseen elektrolyytin valmistamiseksi, joka sisältää suuruusluokkaa 50 g/l Co, sisältää tuloksena oleva elektrolyytti ainakin 0,2 g/l Cl⁻, joka on hyvin paljon enemmän kuin voidaan sallia. Keksinnön mukainen deklorausprosessi suoritettiin seuraavasti:

3,45 g kakkua lietettiin 14,5 l:n kanssa kulutettua kobolttisulfaattielektrolyyttiä, joka sisälsi 42 g/l Co, 0,23 g/l Ni, 3,3 mg/l Pb ja 85 g/l H₂SO₄. Lietettä sekoitettiin mekaanisesti pitäen lämpötila 65°C:ssa, samalla kun siihen puhallettiin ilmaa 30 min ajan. Tämän ajan kuluttua kokeet osoittivat, että noin 93 % kloridioneista oli eliminoitunut, samalla kun vain noin 4 % koboltista kakussa oli liuennut. Suodos sisälsi deklorauksen lopussa 20 mg/l Cl⁻, 41 g/l Co ja 1 g/l Ni.

Deklorausprosessin tehokkuuden testaamiseksi lisää toistettiin edelläselostettu prosessi liuoksella, joka sisälsi lisättynä Cl⁻ siten, että alkuväkevyys lietteessä oli 1 g/l Cl⁻. Tuloksena olevaan lietteeseen puhallettiin ilmalla 60°C lämpötilassa, ja siitä otettiin näytteitä eripituisin väliajoin liuoksen kloridipitoisuuden määrittämiseksi, jonka havaittiin olevan taulukon 1 mukainen.

Taulukko 1

Puhallusaika (min)	Cl ⁻ -koe (mg/ml)
0	1000
5	20
30	20
60	20
150	13

On selvää, että dekloraus etenee nopeasti tässä lämpötilassa ja että hyväksyttävä Cl⁻-taso voidaan saavuttaa puhalluksen kestoajalla 30 min tai vähemmän, vaikka liuos ja syöttökakku sisältävät epäpuhtautena paljon Cl⁻-ioneja. Tietenkin, kuten edellä on selostettu, jos liuos

sisältää ClO_3^- -ioneja enemmän kuin Cl^- -ioneja, ilman puhaltaminen yksin ei poista ClO_3^- -ioneja, ja on välttämätöntä vähentää ClO_3^- -ioneja Cl^- -ioneihin nähden ennen lietteen muodostamista.

5 Dekloorattuun lietteeseen, joka saatiin edellä kuvatulla tavalla, kohdistettiin sitten pelkistävä uutto viemällä siihen rikkidioksidia puhallusnopeudella 0,21 moolia per litra. Uuton edistymistä seurattiin tarkkailemalla redoksipotentiaalia (suhteessa kyllästettyyn kalomelielektrodiin). Alkuperäinen redoksipotentiaali +900mV
10 oli pudonnut arvoon +200mV 130 min uuton jälkeen, joka vastaa rikkidioksidin kulutusta 0,5 moolia kobolttimoolia kohti syöttökakussa. Tässä kohtaa koe osoitti, että liuos sisälsi:

15	kobolttia	91 g/l
	nikkeliä	1,5 g/l
	lyijyä	12 mg/l
	rautaa	0,2 g/l
	kuparia	15 mg/l
20	sinkkiä	5 mg/l

Lyijy poistettiin lietteestä lisäämällä bariumkarbonaattia määrän, joka vastasi 0,5 g/l lietettä, mikä vähensi lyijyn määrän liuoksessa 30 min kuluttua alle 0,1 mg/l.

Sen jälkeen liete neutralisoitiin pH-arvoon 5,5 lisäämällä siihen 2,3 l CoCO_3 -lietettä, joka sisälsi noin
25 150 g/l kobolttia. Viimeksimainittu muodostui osittain uudelleen kierrätetystä koboltista sikäli, että se oli valmistettu käsittelemällä puhdistetun elektrolyytin päästövirtaa natriumkarbonaatilla. Neutraloidun lietteen suodattamisen jälkeen saatiin 17,8 litraa suodosta, joka sisälsi:

	kobolttia	99,5 g/l
	nikkeliä	1,27 g/l
	lyijyä	<0,1 mg/l
35	rautaa	0,3 mg/l
	kuparia	1,8 mg/l
	sinkkiä	3,8 mg/l
	Cl^-	30 mg/l

Kiinteä uuttojäännös, senjälkeen kun se oli suodatettu pois, sisälsi kobolttia määrän, joka edusti 1,5 % koboltista, joka oli läsnä syöttökakusta.

Esimerkki 2

5 Samanlainen koe kuin mitä on kuvattu edellisessä esimerkissä suoritettiin metanolin käytön tutkimiseksi pelkistysaineena uuton aikana. Tässä tapauksessa 8,2 kg märkää kobolttioksidihydraattikakua, joka sisälsi 25 % Co ja 0,1 % Cl^- lietettiin 36 l:n kanssa käytettyä koboltti-sulfaattielektrolyyttiä, joka sisälsi:

kobolttia	54,6 g/l
nikkeliä	0,18 g/l
lyijyä	2 mg/l
rikkihappoa	85 g/l

15 39 min ilmapuhalluksen jälkeen 65°C lämpötilassa huomattiin, että 90 % kloridista oli vapautunut jättäen jälkeen elektrolyytin, joka sisälsi 45 g/l Co, 0,8 g/l Ni ja 20 mg/l Cl^- .

Puhdasta metanolia lisättiin dekloorattuun lietteeseen nopeudella 15 ml/h lietettä. 20 min kuluttua, vastaten metanolin lisäystä 0,17 moolia CH_3OH yhtä moolia kohti kobolttia syöttökakussa, lietteen pH oli noussut arvosta 0,6 arvoon 1,6. Tässä kohtaa lietteen suodoksen näyte sisälsi 89,5 g/l Co, osoittaen syötössä olleen koboltin uuton määräksi noin 88 %. Metanolin lisääminen lopetettiin, ja tämän sijasta lisättiin rikkidioksidia lietteeseen nopeudella 0,21 moolia/h/l lietettä 100 min ajan, jolloin uuton loppuunsaattaminen todettiin redokspotentiaalin putoamisena arvosta +700mV arvoon +440mV pH-arvolla 2,3. Uuttoa seurasi ilman puhaltaminen 20 min liuenneen SO_2 :n poistamiseksi, jona aikana redokspotentiaali nousi arvoon +690mV. Uuttoliuoksen analyysi antoi seuraavat tulokset:

kobolttia	98,2 g/l
nikkeliä	1,12 g/l
lyijyä	10 mg/l

rautaa	0,11 g/l
kuparia	15 mg/l
sinkkiä	4 mg/l

5 Lyijyn poistaminen tästä liuoksesta vaati toistuvia lisäyksiä BaCO_3 . Ensimmäinen lisäys 0,5 g BaCO_3 per litra lietettä vähensi lyijypitoisuuden arvoon 0,4 ml/l 15 min jälkeen. Toinen identtinen lisäys vähensi lyijyn arvoon 0,2 mg/l seuraavien 15 min kuluessa.

10 Tuloksena oleva liete neutraloitiin pH-arvoon 5,4 lisäämällä siihen 1 litra CoCO_3 -lietettä, joka sisälsi kobolttia noin 100 g/l. Suodattamisen jälkeen saatiin 40 litraa elektrolyyttiä, joka sisälsi 0,3 mg/l Fe ja 3 mg/l Cu, jolloin erotettu jäännös edusti 0,95 % määrää koboltista syöttökakussa.

15 Esimerkki 3

Seuraavat kokeet kuvaavat sinkin poistoa ioninvaihdolla elektrolyyteistä, joissa on suuret pitoisuudet koboltia ja suuri ioniväkevyys.

20 Kobolttisulfaattielektrolyyttiä, joka sisälsi 120 g/l Co, 1,2 g/l Ni, 0,020 g/l Zn ja n. 50 g/l Na_2SO_4 , ja jonka pH oli 5,5 mitattuna 22°C lämpötilassa, käsiteltiin 50 millilitralla "Lewatit OCl062"-hartsia. Hartsia, joka kuten edellä on ilmoitettu, käsittää kopolymeerin, joka sisältää 150 g D2EHPA hartsikerroksen litraa kohti, kaadettiin kolonnikerrokseksi, jonka läpimitta oli 1,7 cm ja korkeus 20 cm. Kolonniin kohdistettiin virtaus 2 m³ liuosta tunnissa kerroksen poikkileikkauksen neliometriä kohti (m³/m²/h) ylläpitäen lämpötilaa 50°C. Liuoksen 0,5 litran määrän käsittelyn jälkeen, so. 10 kerrostilavuutta (B.V.), kolonnin poistovirtauksen havaittiin sisältävän alle 0,2 mg/l Zn. 30 Tämä edustaa sellaista suhdetta Co:Zn puhdistetussa elektrolyytissä, joka on suurempi kuin 6×10^5 : 1.

35 Suuremmassa mittakaavassa, joka sisälsi 100 g/l Co, 1 g/l Ni, 0,005 g/l Zn ja 100 g/l Na_2SO_4 , ja jonka pH oli 5,0 mitattuna 22°C lämpötilassa, puhdistettiin kolonnissa, jonka läpimitta oli 4,1 cm ja pituus 79 cm, ja joka sisälsi

1 litran "Lewatit OC 1026"-hartsia. Kolonna käytettiin 60°C lämpötilassa ja nopeudella 4,5 m³/m²/h 213 litran (so. 213 B.V) liuosmäärän käsittelemiseksi, jonka ajan lopussa poistovirta sisälsi vain 0,7 mg/l Zn. Tämä edustaa Co/Ni-suhdetta, joka on suurempi kuin 1 x 10⁵ : 1 puhdistetussa elektrolyytissä.

On selvää, että D2EHPA, joka sisältää hartsia, antaa tehokkaan menetelmän poistaa sinkkiä keksinnön väkevisistä elektrolyyteistä. Uuttaminen tulisi suorittaa pH-arvolla, joka ei ole alempi kuin noin 2,5, ja edullisesti pH pitäisi alussa säätää, jos on tarpeen, alueelle 4-6. Hartsikerros, joka on kuormitettu, voidaan eluoida laimealla mineraalihakolla ja käyttää senjälkeen uudelleen sinkin edelleen poistamiseksi.

Hartsikerroksen läpi syöttämisen jälkeen elektrolyytti voi sisältää jonkin verran D2EHPA, johtuen viimeksimainittun hienoisesta liukenevuudesta vesiliuoksiin. Pienten uuttomäärien poistamiseksi elektrolyytistä viimeksimainittu ajetaan edullisesti aktivoituneen hiilen kolonnin läpi.

Esimerkki 4

Seuraavat kokeet kuvaavat nikkelin poistoa ioninvaihdolla elektrolyyteistä, joissa on suuria pitoisuuksia kobolttia ja suuri ioniväkevyys.

Liuosta, joka sisälsi 125 g/l Co, 2,04 g/l Ni ja noin 50 g/l Na₂SO₄, ja jonka pH oli 6,1 mitattuna 22°C lämpötilassa, käsiteltiin Dow'n bis(2-pikolyyli)amiinihartsi-kiinteässä kerroksessa, jonka läpimitta oli 5 cm ja korkeus 3 cm, ja joka sisälsi 6 litraa hartsia. Puhdistettava liuos juoksetettiin ylöspäin hartsikolonnin läpi 50°C lämpötilassa ja nopeudella 3 m³/m²/h. Näytteet poistovirrasta, otettuina liuoksen eri kerrostilavuuksien ajon jälkeen, analysoitiin nikkelin osalta. Tulokset osoittivat, että liuoksen kahden kerrostilavuuden ajamisen jälkeen näyte kerroksesta tulevasta poistovirrasta sisälsi vain 33 mg/l nikkeliä, so. elektrolyytin Co/Ni-suhde oli suurempi kuin 3000:1. Näytteen analyysi poistovirrasta, joka

tuli noin 4 B.V. ajamisen jälkeen, osoitti nikkeli-
 suudeksi 490 mg/l. Määrittelemällä keskimääräinen arvo
 koko kerätylle poistovirralla saatiin määritellyksi, että
 sellaisella lähtöliuoksella jopa 6 B.V. voitiin käsitellä
 5 kolonnissa, jolloin saatiin puhdistetuksi elektrolyyttiä,
 jossa nikkelin määrä ei ylittänyt arvoa noin 0,5 g/l, so.
 Co/Ni-suhde oli vähintään 200:1. Tällainen elektrolyytti
 tekee mahdolliseksi suuren puhtauden omaavan koboltin
 sähköisen talteenoton.

10 Edellä kuvattu ioninvaihtokäsittely on tehokas pois-
 tamaan ei vain nikkeliä vaan myös kaiken elektrolyytissä
 olevan kuparin. Kuparin poistaminen pikolyyliamiinihart-
 sista on vaikeampi suorittaa kuin nikkelin poistaminen
 kuormitetusta hartsista. Tämän vuoksi pidetään parempana
 15 poistaa kupari ennen tämän hartsin käyttöä. Kuparin pois-
 taminen voidaan suorittaa monilla tunnetuilla tavoilla,
 kuten käyttäen erityisiä kupariselektiivisiä ioninvaihto-
 hartseja tai liuotinuuttoaaineita kuten karboksyylihapo
 tai oksiimityyppiset uuttoaaineet.

20 Esimerkki 5

Puhdistettua elektrolyyttiä, joka sisälsi:

	kobolttia	89 g/l
	nikkeliä	20 mg/l
	lyijyä	0,4 mg/l
25	sinkkiä	1,3 mg/l
	rautaa	0,3 mg/l
	kuparia	0,1 mg/l

käytettiin koboltin sähköisessä talteenotossa 2,5 litran
 laboratoriokennoissa samoin kuin suuremmissa 16 litran ken-
 30 noissa. Elektrodit näissä kennoissa olivat 10 x 15 cm ja
 10 x 35 cm, ja anodit olivat lyijyseosta sisältäen 0,05 %
 kalsiumia ja 0,5 % tinaa. Katodit oli tehty ruostumatto-
 masta teräksestä. Kukin anodi oli ympäröity diafragmalla,
 joka erotti anolyyttisen osaston, samalla kun muu osa
 35 kennon tilasta muodostui tavallisesta katolyyttiosastosta.

Pieni määrä, 20-30 mg/l natriumlauryylisulfaattia lisättiin elektrolyyttiin toimimaan pistesyöpymistä ja saamenemista estävänä aineena. Elektrolyytti syötettiin sitten kennojen läpi sellaisella nopeudella että koboltin määräksi jäi 41 g/l, käytetyn virrantiheyden ollessa noin 200 A/m². Kennon lämpötila oli 55°C ja katolyytin pH 2,1. Kobolttia galvanoidtiin 171 h virran tehokkuudella 92 %. Kerrostuneiden aineiden havaittiin sisältävän seuraavia epäpuhtauksia, miljoonasosina:

10	nikkeliä	87 ppm
	lyijyä	6 ppm
	sinkkiä	11 ppm
	rautaa	16 ppm
	kuparia	2,5 ppm

15 Seuraava sähkötalteenotto tehtiin käyttäen samantyyppistä prosessia paitsi seuraavin eroin. Elektrolyytissä oli erilainen epäpuhtaustaso, tuloksiksi saatiin:

	kobolttia	93 g/l
	nikkeliä	0,24 g/l
20	lyijyä	0,2 mg/l
	sinkkiä	1 mg/l
	rautaa	0,2 mg/l
	kuparia	0,3 mg/l

25 Myös katodit oli peitetty paljastaen niistä vain pyöreitä saarekkeitä, joihin muodostui erillisiä koboltti-kerrostumia. Saavutettu pitoisuus oli 46 g/l kobolttia katolyytin pH-arvolla 2,3 ja virran tehokkuudella 91 %. 167 h sähköisen talteenoton jälkeen kerrostuman havaittiin sisältävän:

30	nikkeliä	252 ppm
	lyijyä	<4 ppm
	sinkkiä	10 pp,
	rautaa	<8 ppm
	kuparia	<7 ppm

35 Testaamalla variaatioiden tehokkuutta sähkötalteenoton parametreissa todettiin seuraavat olosuhteet halutuiksi ja edullisiksi:

	Syötön kokoonpano:	85-105 g/l Co, edullisesti n. 100 g/l Co;
	Koboltin määrä:	35-60 g/l, edullisesti yli 45 g/l
5	Kulutetun elektrolyytin kokoomus:	≥40 g/l Co, edullisesti >50 g/l Co;
	Virran tiheys:	100-300 A/m ² , edullises- ti n. 200 A/m ² ;
10	Lämpötila:	50-60°C, edullisesti noin 55°C;
	Katolyytin pH:	2-3, edullisesti noin 2,5

Koboltin määrän tulee olla vähintään 35 g/l liejun muodostuksen ongelmien välttämiseksi. Tätä minimimäärän tarvetta kuvataan seuraavan vertailutestin tuloksilla.

Identtiset sähkötalteenoton kokeet suoritettiin samanlaisissa olosuhteissa kuin toisessa kahdesta edellämainitusta sähkötalteenottokokeesta, paitsi että määräksi järjestettiin 45 g/l yhdessä tapauksessa ja vain 12 g/l toisessa tapauksessa. Syöttöelektrolyytit valittiin sen varmistamiseksi, että molemmissa tapauksissa sama kobolttitaso olisi (500mg/l) läsnä kulutetussa elektrolyytissä. 167 h sähkökerrostumisen jälkeen liejun kokonaismäärä, joka kerättiin anodilaatikosta ja kulutetusta elektrolyytistä oli 13,0 g käytettäessä alempaa ainemäärää.

Pitoisuudeksi ei kuitenkaan voida valita yli noin 60 g/l määriä ilman haittaa työskentelylle, sillä ylisuurilla määrillä katalyytin pH laskee alle arvon 2, ja tämä aiheuttaa sekä virran tehokkuuden alenemisen että kerrostumisen pistemäisyyden. Siten vertailukoe, jossa saavutettiin 75 g/l kobolttimäärä, osoitti vain 55 % virrantehokkuutta. Lisäksi tavattiin suuri määrä pistemäisiä kerrostumisia 100 h jälkeen, huolimatta natriumlau-ryylisulfaatin läsnäolosta.

Työvaiheet, jotka on kuvattu valmistuserien muodossa, voidaan suorittaa jatkuvina tai puolijatkuvina.

Patenttivaatimukset

1. Koboltin elektrolyyttinen talteenottomenetelmä, jossa kobolttioksidihydraatin sakan käsittävä kobolttimateriaali liuotetaan käytettyyn sulfaattielektrolyyttiin, 5 joka saadaan koboltin sähkötalteenottovaiheesta, ja jossa syötettävä kobolttimateriaali ja/tai käytetty elektrolyytti sisältää kloridi-ioneja, t u n n e t t u siitä, että kobolttimateriaali lietetään käytettyyn elektrolyyttiin, 10 lietteeseen puhalletaan ilmaa sellainen aika, joka on riittävä vapauttamaan kaasumaisen kloorin olennaisesti kaikista kloridi-ioneista lietteessä, olennaisesti kaikki koboltti deklooratussa lietteessä liuotetaan käsittelemällä lietettä pelkistysaineella, joka on rikkidioksidia, vety- 15 peroksidia tai orgaaninen reagenssi, jotka ovat sopivia pelkistämään koboltin kaksiarvoiseksi olennaisesti kloridivapaan kobolttia sisältävän liuoksen aikaansaamiseksi, josta koboltti otetaan talteen elektrolyyttisesti.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa 20 käytetty elektrolyytti alunperin sisältää epäpuhtautena kloraatti-ioneja, t u n n e t t u siitä, että käytettyä elektrolyyttiä käsitellään pelkistysaineella, joka pelkistää kloraatti-ionit kloridi-ioneiksi ennen kobolttimateriaalin liettämistä elektrolyytin kanssa.

Patentkrav

1. Elektrolytiskt utvinningsförfarande för kobolt, vari koboltmaterialet omfattande en koboltoxidhydratfällning
5 löses i använd sulfatelektrolyt, som erhålls från elektro-
utvinningssteget av kobolt, och vari koboltmaterialet som
tillförs och/eller den använda elektrolyten innehåller
klorid-joner, k ä n n e t e c k n a t därav, att kobolt-
materialet uppslammas med den använda elektrolyten, till
10 uppslamningen blåses luft under en tid som är tillräcklig
att frigöra klor i gasform från väsentligen alla klorid-
joner i uppslamningen, väsentligen all kobolt i den de-
klorerade uppslamningen löses genom att behandla uppslam-
ningen med ett reduceringsmedel, som utgörs av svaveldioxid,
15 väteperoxid eller ett organiskt reagens, vilka är lämpliga
att reducera kobolten till tvåvärd för att åstadkomma en
väsentligen kloridfri kobolthaltig lösning, från vilken
kobolten elektrolytiskt utvinns.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, vari den använda
20 elektrolyten ursprungligen innehåller som förorening klorat-
joner, k ä n n e t e c k n a t därav, att den använda elektro-
lyten behandlas med ett reduceringsmedel, som reducerar
klorat-jonerna till klorid-joner, före uppslammande av
koboltmaterialet med elektrolyten.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-