

NORGE

[B] (11) **UTLEGNINGSSKRIFT** Nr. 130118



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(51) Int. Cl. C 22 b 23/04

(52) Kl. 40a-23/04

(21) Patentsøknad nr.	937/70
(22) Inngitt	16.3.1970
(23) Løpedag	16.3.1970
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra	18.9.1970
(44) Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt	8.7.1974
(30) Prioritet begjært fra:	17.3.1969 USA, nr. 807987

-
- (71)(73) Ethyl Corporation, (a Corporation of Virginia),
330 South Fourth Street,
Richmond, Va., USA.
- (72) Thomas Hunter Coffield, 4430 Patrick Road, Orchard Lake og
Kestutis Aloyzas Keblys, 16349 Addison, Southfield,
begge: Mich., USA.
- (74) Cand. mag. Johan H. Gørbitz.
- (54) Fremgangsmåte til utvinning av nikkel.

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til utvinning av nikkel fra et utgangsmateriale innholdende også andre metallkomponenter, innbefattende kobber og/eller kobolt, for eksempel fra et malmkonsentrat eller lignende, hvor utgangsmaterialet behandles med en vandig ammoniakkalsk utlutingsoppløsning under oksyderende betingelser, slik at det dannes en oppløsning av nikkel og av i det minste kobber og/eller kobolt, idet eventuelt tilstedeværende jern fjernes som uoppløselige forbindelser, hvorefter oppløsningen behandles med en gass som inneholder karbonmonoksyd, ved forhøyet trykk.

De industrielle fremgangsmåter for fremstilling av kobber og nikkel fra malmer er omtalt i Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical

Technology, 2. utgave, bind 6, side 131, og i The Winning of Nickel, av Boldt, Jr. et al., D. Van Nostrand Co., New York, N.Y. (1967).

Kobber og nikkel er begge bestanddeler i en del malmer som brytes og opparbeides nå for tiden. En utvinningsfremgangsmåte er Mond-prosessen, hvor nikkel bringes til å reagere med karbon-monoksyd så at det dannes nikkelkarbonyl og dette spaltes til karbonmonoksyd og metallet.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, som altså kommer til anvendelse under de innledningsvis gitte betingelser, er karakterisert ved at karbonyleringen utføres på den vandige ammoniakkalske væske mens denne ennå inneholder kobber og/eller kobolt, i nærvær av en cyanid-katalysator i en katalytisk virksom mengde, hvor mol-forholdet mellom cyanid og nikkel ikke overstiger 1:9, hvorved det selektivt dannes nikkelkarbonyl, som fraskilles den vandige oppløsning. - En foretrukken utførelsesform ifølge oppfinnelsen går ut på at karbonyleringsbehandlingen utføres i nærvær av et med vann ikke blandbart hydrokarbon-oppløsningsmiddel og nikkelkarbonylet oppløses i dette og fraskilles fra den vandige oppløsning.

Det er riktignok kjent fra US patent nr. 2 548 728 å fremstille nikkelkarbonyl i nærvær av cyanid som katalysator. Patentet angår imidlertid en fremgangsmåte til fremstilling av nikkelkarbonyl ut fra en vandig suspensjon av ny-utfelt hydratisert nikkeloksyd. Dessuten anvendes ifølge eksempelmaterialet i patentet relativt store mengder av cyanid, nemlig 13-14 mol% i forhold til nikkel. Det kan også nevnes at det fra US patent nr. 2 590 078 er kjent å fremstille nikkelkarbonyl under anvendelse av cyanid i utgangsmaterialet, idet det i patentet angis at nærvær av cyanider eller sulfider av nikkel eller stoffer som gir slike salter, letter dannelsen av nikkelkarbonyl. Ifølge patentet anvendes imidlertid store mengder cyanid, nemlig et mol-forhold mellom cyanid og nikkel på 1:1. - Videre er det fra US patent nr. 1 812 399 kjent å fremstille metallkarbonyler i en blanding inneholdende et organisk løsningsmiddel for karbonmonoksyd eller for det dannede metallkarbonyl.

Selv om det ikke gjelder de ovennevnte patentskrifter, så er det selvsagt kjent lignende prosesser hvor utgangsmaterialet er av en sådan art at man ønsker å skille nikkel-, kobber- og koboltforbindelser. Så vidt vites er det ved slike tidligere kjente prosesser karakteristisk at metallene skilles ved at man omdanner selektivt bare én metallforbindelse til fraseparerbar form i en og samme

operasjon. En av fordelene med oppfinnelsen er at to eller endog tre metallkomponenter kan omdannes til like mange fysikalsk fraskillbare former i ett og samme behandlingstrinn.

Sammenligningsvis kan her nevnes den kjente hydrometallurgiske prosess, Sheritt-Gordon-prosessen (se Boldt and Queneau, "The Winning of Nickel, Van Nostrand, 1967, side 299 og videre). Et separat behandlingstrinn anvendes i forbindelse med en ammoniakkalsk utlutingsoppløsning for fjerning av kobber som kobbersulfid før behandling med hydrogen for reduksjon og utfelling av nikkel.

I motsetning hertil oppnås i henhold til oppfinnelsen at man ved karbonyleringen samtidig omdanner kobberforbindelsene til metallisk kobber og nikkel til nikkelkarbonyl. Med hensyn til koboltforbindelsene er det i henhold til Sheritt-Gordon-prosessen nødvendig å omdanne disse til sulfider etter fjerning av nikkel, deretter til sulfater, hvorefter man oppløser i en oksyderende ammoniakkalsk utlutingsoppløsning og reduserer med hydrogen. - I motsetning hertil vil koboltforbindelser ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen forbli i den vandige ammoniakkalske oppløsning i form av et oppløst kobolt-salt. Da nikkelet fjernes som nikkelkarbonyl og kobber som kobbermetall, vil det ses at man ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan oppnå en adskillelse av tre forskjellige metaller i en enkelt behandling.

De metallholdige råmaterialer stammer ofte fra sulfidmalmer, men andre kilder for nikkel kan også anvendes, så som vandige ammoniakkutlutingsoppløsninger basert på laterittmalmer eller metallavfall. Råmaterialene vil foruten nikkel vanligvis også inneholde jern, kobolt og/eller kobber. Ved utførelsen av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, som forøvrig er nærmere beskrevet i eksemplene nedenfor, vil vanligvis de følgende trinn inngå:

Utgangsmaterialet behandles med vandig ammoniakk og luft tilføres. I dette arbeidstrinn omdannes jernforbindelsene til uoppløselig hydratisert jern(III)-oksyd. Dette oksyd fjernes lett ved filtrering og kan omdannes til et jernkonsentrat for fremstilling av stål. Etter at jernet er fjernet, vil den ammoniakkalske oppløsning inneholde nikkel, kobber og/eller kobolt oppløst i form av amminisulfater. Sulfatet dannes ved oksydasjon av sulfid. Denne oppløsning anbringes i en reaksjonssone med en overflate som er egnet for påfølgende kobberutfelling eller alternativt kan oppløsningen smittes med findelt kobber. I ethvert tilfelle behandles den ammoniakkalske oppløsning

deretter med karbonmonoksyd eller vanngass under trykk. Et med vann ikke blandbart oppløsningsmiddel for nikkelpulver kan anvendes sammen med den vandige oppløsning.

Behandlingen med karbonmonoksyd eller karbonyleringsreaksjonen for omdannelse av nikkellamminisulfat til nikkelpulver utføres under anvendelse av en katalytisk mengde av cyanid-ion som tilsettes til den ammoniakkalske oppløsning. Hvilken som helst forbindelse som gir cyanidioner ved oppløsning i et vandig system, kan anvendes. I alminnelighet anvendes forbindelser som kaliumcyanid, natriumcyanid, hydrogencyanid eller nikkelpulver.

Etter som reduksjonen skrider frem, reduseres nikkellionet og omdannes til nikkelpulver. Dette er oppløselig i hydrokarbon-oppløsningsmidler. Hvis behandlingen utføres i et to-fase-system med et oppløsningsmiddel som ikke er blandbart med vann som den annen fase, ekstraheres nikkelpulveret etter som det dannes, ut fra den vandige fase og inn i denne oppløsningsmiddelfase. Denne fase kan fjernes, befries for nikkelpulver og resirkuleres til reaktoren. Det isolerte nikkelpulver kan spaltes til nikkelpulver. Alternativt kan en del av eller hele mengden av nikkelpulveroppløsningen behandles med halogen, f.eks. brom i karbontetraklorid så at det dannes nikkelpulver.

Under reduksjonstrinnet reduseres kobber-ionet til metall, og dette utfelles. Kobberet fjernes fra reaksjonssonen. Under reduksjonstrinnet reduseres koboltkationen til kobolttetrakarbonyl-anionet. Det kan utskilles som sådant etter nikkelpulver og kobber fra den ammoniakkalske oppløsning ved utfelling i henhold til kjent kjemiteknikk.

Etter at kobolt er fjernet, inneholder den vandige oppløsning ammoniumsulfat, som isoleres som et biprodukt. Ammoniumsulfat kan om det ønskes anvendes som kilde for den ammoniakk som anvendes i det første trinn.

Konsentrasjonen av nikkelpulver og kobber ved denne fremgangsmåte er ikke avgjørende. Konsentrasjonen av kobber og nikkelpulver i oppløsningen kan variere fra meget lav konsentrasjon til mettede konsentrasjoner. De relative mengder av de forskjellige metaller kan variere innen vide grenser. Konsentrasjonen av kobber i oppløsningen er fortrinnsvis 1-30 g/l. Konsentrasjonen av nikkelpulver er fortrinnsvis 5-150 g/l.

For oppnåelse av de beste resultater bør den ammoniakkalske

oppløsning fra hvilken kobber og nikkel skal utvinnes, inneholde en betydelig mengde ammoniakk. Dette stoff kan tilføres til den vandige oppløsning ved innføring av ammoniakk-gass, eller ved at oppløsningen fremstilles på basis av vandig ammoniakk. Hensiktsmessig inneholder den ammoniakkalske løsning 1-10 mol ammoniakk, fortrinnsvis 2-4 mol ammoniakk, pr. mol metall i løsning.

Når metallsulfider skal oppløses, er det best å behandle ammoniakkoppløsning-sulfid-blandingen med luft. Vanligvis pumpes luft (eller oksygen) inn i blandingen under væskens overflate. Tilførselshastigheten (og mengden av oksygen) skal gi en rimelig oppløsningshastighet. Behandlingen med luft utføres fortrinnsvis under trykk og ved forhøyet temperatur, idet sulfidene holdes i suspensjon. Fortrinnsvis anvendes temperaturer på 70-80°C og trykk på 7-10 ato. Denne behandling kan med fordel etterfølges av en oksydasjon ved 205-220°C og et lufttrykk på 41-49 ato. Ved denne fremgangsmåte til å bringe kobber og nikkel i oppløsning anvendes et overskudd av ammoniakk, som senere kokes bort eller bindes med tilsatt syre.

Den nikkelholdige ammoniakkoppløsning behandles nå med karbonmonoksyd. Rent karbonmonoksyd gir de ønskede resultater, men det er ikke nødvendig å bruke rent karbonmonoksyd. En forholdsvis billig kilde for karbonmonoksyd er vanngass, som er en blanding av karbonmonoksyd og hydrogen, og en slik blanding kan anvendes. Vanngass kan være en foretrukket kilde for karbonmonoksyd på grunn av den lave pris. Gassblandingens hydrogeninnhold kan hensiktsmessig være opp til 80 mol%, dog fortrinnsvis under 50 mol%. Skjønt fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan utføres uten hydrogen, skal det bemerkes at hydrogen som innføres i reaksjonssonen, også til en viss grad bevirker metallreduksjon. Karbonmonoksydtrykket er ikke sterkt utslagsgivende, idet gode resultater oppnås ved trykk mellom 13,5 og 82 ato. Fortrinnsvis er CO-trykket mellom 13,5 og 27 ato. Mest fordelaktig holdes CO-trykket mellom 13,5 og 27 ato ved at reaksjonsbeholderen kontinuerlig settes under trykk under reduksjonsprosessen.

Temperaturen ved hvilken kobbermetall-nikkelkarbonyl-fremstillingen skjer, er ikke sterkt utslagsgivende, men reguleres slik at man får en rimelig reaksjonshastighet. Temperaturen er fortrinnsvis mellom 100 og 200°C, mest fordelaktig 150-200°C.

Reaksjonstiden er ikke en virkelig uavhengig variabel størrelse, men er i en viss utstrekning avhengig av temperaturen, trykket og katalysatormengden. Generelt er reaksjonstiden omvendt propor-

sjonal med temperaturen. Vanligvis er reaksjonstider på 1-4 timer tilstrekkelig. Tilsetningen av cyanidioner nedsetter reaksjonstiden i vesentlig grad.

Nikkelkarbonylet som fremstilles ved reaksjonen mellom den ammoniakkalske nikkelholdige oppløsning og karbonmonoksyd, ekstraheres fordelaktig med et med vann ikke blandbart oppløsningsmiddel som danner en separat flytende fase. Oppløsningsmiddelets art er ikke sterkt utslagsgivende såfremt det ikke er blandbart med vann og oppløser nikkelkarbonyl og ikke reagerer med dette. Man foretrekker å anvende et oppløsningsmiddel som har en lavere spesifikk vekt enn vann. Nikkelkarbonyl er oppløselig i mange organiske oppløsningsmidler, for eksempel hydrokarbonfraksjoner så som ligroin eller bensin, sykloheksan, heptan, oktan, nonan osv. Paraffiner med normal eller forgrenet molekyulkjede kan anvendes, så vel som blandinger herav.

Mengden av oppløsningsmiddel som anvendes er ikke sterkt utslagsgivende. Det er bare nødvendig å anvende den mengde som kreves for å oppløse den ønskede mengde nikkelkarbonyl. I alminnelighet anvendes 0,1-2, fortrinnsvis 0,1-0,5, volumdeler organisk oppløsningsmiddel pr. volumdel av den vandige oppløsning.

Nikkelkarbonylet kan skilles fra det organiske oppløsningsmiddel på i og for seg kjent måte. Destillasjon er en hensiktsmessig arbeidsmåte. Når destillasjon anvendes, må det foreligge en passende forskjell med hensyn til kokepunktet av karbonylet og oppløsningsmiddelet. Kokepunktsforskjellen som kreves, er omvendt proporsjonal med antallet av teoretiske trinn i destillasjonskolonnen. Alternativt kan nikkelet utvinnes ved hurtig fordampning av oppløsningen ved en temperatur over spaltningstemperaturen for nikkelkarbonyl.

Mengden av kobbersmittekrystaller som anvendes for å lette kobberutfellingen, er vanligvis 0,001-1,0, fortrinnsvis 0,01-0,1, g/l.

De følgende eksempler vil ytterligere belyse oppfinnelsen. Alle prosentangivelser er på vektsbasis med mindre annet er angitt.

Sammenligningseksempel 1

Til et reaksjonskar utstyrt med en rører ble det tilsatt 327 millimol ammoniumhydroksyd (13,6 mol/l), 54,5 millimol NiSO_4 , en tilstrekkelig mengde vann så at totalvolumet blir 100 ml og derpå 10 ml heptan. Reaksjonskaret ble lukket, trykkledninger ble forbundet med det, og karet ble spylt med nitrogen. Etter at karet var

satt under trykk med nitrogen til 4,1 ato, ble autoklaven opphetet til 150°C. Når temperaturlikevekt var nådd, ble reaksjonskaret ytterligere satt under trykk til 41 ato med karbonmonoksyd. Reaksjonen ble fortsatt i 3 timer. Det totale trykkfall under reaksjonen var 16,5 kp/cm². Etter hurtig avkjøling ble trykket på autoklaven opphevet.

Det organiske væskelag ble fraskilt. Mengden av nikkel-karbonyl ble bestemt ved spaltning med brom. Utbyttet av nikkel-karbonyl var 30%. Den vandige fase inneholdt ikke-reagert nikkelsulfat svarende til 51% av den innførte mengde.

Eksempel 2-10

Den følgende tabell viser virkningen av tilsetning av cyanid-ion i form av kaliumcyanid i varierende konsentrasjoner. Reaksjonens utførelse forøvrig er i alt vesentlig den samme som i eksempel 1 ovenfor.

T A B E L L

Cyanid-katalysert reduksjon av nikkel-, kobolt- og kobbersulfater

Variable reaksjonsforhold	Eksempel nr.									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Oppr. molforhold: NiSO ₄ ^a	2	9	9	9	110	110	110	110	110	
CoSO ₄	-	-	0,5	-	-	-	12	-	12	
CuSO ₄	-	-	-	-	-	-	-	27	27	
KCN	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Totalt trykkfall kp/cm ²	20,3	19,7	21,4	27,8	28,8	28,8	30,0	28	22,0	
Reaksjonstid, timer	3,0	3,0	3,0	1,5	2,2	2,2	2,5	3,0	3,0	
Varighet av gassopptak, timer	1,5	1,3	2,2	0,75	1,8	1,8	2,5 ^b	3,0 ^b	3,0 ^b	
R e s u l t a t e r										
Utvunnet: NiSO ₄ % ^c	14	3,7	8,3	4,8	1,9	1,9	2,4	8,8	30,8	
CoSO ₄ %	-	-	74	-	-	-	68,3	-	74,7	
CuSO ₄ %	-	-	-	-	-	-	-	37,6	47,2	
Omdannelse til Ni (CO) ₄ , mol%	39	47	53	90	98	98	94	92	72	
Omdannelse til Cu-metall, mol%	-	-	-	-	-	-	-	63	53	

a. 54,5 mmol NiSO_4 anvendt ved hvert forsøk. Metallsulfat/ammoniakk-forholdet var 1:6 ved hvert forsøk. Totalvolumet ved hvert forsøk var 100 ml vandig fase og 10 ml heptan. Alle forsøk ble utført ved 150°C og 41 at. CO-trykk ved start. I eksemplene 5-10 ble trykket tre ganger påny innstilt på 41 at.

b. Gassen ble fremdeles opptatt meget langsomt idet reaksjonen ble avbrutt.

c. Mengden av kobolt funnet i vandig oppløsning.

130118

Eksempel 11

Under anvendelse av fremgangsmåten i sammenligningseksempel 1 ble en typisk sulfidmalm fra Maine konsentrert ved kjente fremgangsmåter, hvorved man fikk et nikkel-inneholdende sulfidmalkonsentrat med følgende analyse: Ni - 8,75%, Fe - 44,15%, Co - 0,85%, Cu - 0,73%, S - 34,2%, uoppl. - 5,64%, spormetall - 3,36%.

Dette konsentrat blandes med vandig ammoniakk og behandles med luft i henhold til kjente fremgangsmåter. Herunder utfelles jern som hydratisert jern-III-oksyd. Spormetallene er uoppløselige i væsken, og etter at disse og jernet er fjernet, blir Ni-, Co- og Cu-forbindelsene tilbake i ammoniakkutlutingsoppløsningen som ammoniumsulfatkompleksforbindelser. Ammoniumkonsentrasjonen i denne oppløsning reguleres til et NH_4OH /nikkel-forhold på ca. 4:1 eller 6:1.

Til oppløsningen tilsettes nå KCN i et molforhold på 110:1 (NiSO_4 :KCN) og heptan, så at det dannes et organisk sjikt på toppen. Karet lukkes og settes under trykk med karbonmonoksyd til 109 ato, og temperaturen holdes ved 150°C i tre timer. Etter at trykket på karet er opphevet, tappes det organiske sjikt fra, og den ammoniakalske oppløsning fjernes. Metallisk kobber som blir tilbake i bunnen av reaksjonskaret fjernes fra dette.

Det ble utvunnet: Cu - 53%, Ni - 72% (som $\text{Ni}(\text{CO})_4$), Co - 74,7% (som CoSO_4).

Nikkelkarbonylet kan spaltes termisk til nikkelmetallpulver, eller det kan bringes til å reagere så at det dannes forskjellige organonikkelforbindelser som kan anvendes som nikkelpletteringsmidler.

Ved foreliggende fremgangsmåte fåes ammoniumsulfat som et biprodukt. Ammoniumsulfat kan f.eks. anvendes som et utgangsmateriale for gjødningsmiddelfremstilling.

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåte til utvinning av nikkel fra et utgangsmateriale inneholdende også andre metallkomponenter, innbefattende kobber og/eller kobolt, for eksempel fra et malkonsentrat eller lignende, ved hvilken nevnte utgangsmateriale behandles med en vanlig ammoniakalsk utlutingsoppløsning under oksyderende betingelser, slik at det dannes en oppløsning av nikkel og av i det minste kobber

og/eller kobolt, idet eventuelt tilstedeværende jern fjernes som uoppløselige forbindelser, hvorefter oppløsningen behandles med en gass som inneholder karbonmonoksyd ved forhøyet trykk, k a r a k t e r i s e r t ved at karbonyleringen utføres på den vandige ammoniakkalske væske mens denne ennå inneholder kobber og/eller kobolt, i nærvær av en cyanid-katalysator i en katalytisk virksom mengde, hvor mol-forholdet mellom cyanid og nikkel ikke overstiger 1:9, hvorved det selektivt dannes nikkelkarbonyl, som fraskilles fra den vandige oppløsning.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at karbonyleringsbehandlingen utføres i nærvær av et med vann ikke blandbart hydrokarbon-oppløsningsmiddel og nikkelkarbonylet oppløses i dette og fraskilles fra den vandige oppløsning.

(56) Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 1812399, 2590078, 2548728 (23-203)

Kirk Othmer, Encyclopedia of Technical Chemistry, 2. utg. b.6, s. 172