

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 129054



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl. C 22 b 51/00
C 01 g 35/00

(52) Kl. 40a-51/00
12n-35/00

(21) Patentsøknad nr. 1079/72

(22) Inngitt 28.3.1972

(23) Løpedag 28.3.1972

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 2.10.1972

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 18.2.1974

(30) Prioritet begjært fra: 29.3.1971 USA,
nr. 128706

-
- (71)(73) UNION CARBIDE CORPORATION,
270 Park Avenue, New York, N.Y. 10017, USA.
- (72) Raymond Haul Capps, 1226 Glendale Road, Marietta og
Gordon Stanley Harman, 519 Sixth Street, Mariette,
begge: Ohio, USA.
- (74) Bryns Patentkontor A/S
- (54) Fremgangsmåte for utvinning av
tantal og/eller niob.

Foreliggende oppfinnelse angår gjenvinning av tantal og/eller niob fra malmer som inneholder disse. Mere spesielt angår foreliggende oppfinnelse gjenvinning av tantal og/eller niob fra malmer av lav kvalitet.

Malmer som inneholder niob og/eller tantal er til nå behandlet ved utlutning av malmene med flussyre for å oppnå oppløselige niob- og tantalforbindelser, f.eks. H_2TaF_7 og H_2NOF_5 samtidig med dannelsen av en uoppløst rest. Den uoppløste rest inneholder alltid noe oppløst niob og tantal på grunn av medrivning av væske med faststoffene og spesielt når det benyttes malmer av lav kvalitet representerer andelen av oppløst niob og tantal som forblir i resten Kfr. kl. 12n-33/00

129054

et alvorlig økonomisk tap. Vanlige fremgangsmåter til gjenvinning av oppløste verdier fra malmer med høy kvalitet og lav rest, slik som vasking og/eller gjenoppslemming i en vandig strøm gir, når den anvendes på malmer med høy rest en lav total-gjenvinning, store volumer væsker med et lavt innhold av tantal og niob og kan kreve ekstra filtrering eller dekanteringstrinn.

I US patent nr. 2.953.453 beskrives det en fremgangsmåte for utvinning av niob som omfatter omsetning av niobholdig stoff med natrium- eller kaliumhydroksyd, svovelsyre eller flussyre, utlutning av reaksjonsblandingen med vann, utlutning av den vannutlutede reaksjonsblanding med en syre, omsetning av nevnte utlutede reaksjonsblanding med flussyre, å bringe den oppnådde fluorkompleksblanding i kontakt med et vannublandbart organisk oppløsningsmiddel samt gjenvinning av en vandig fase som er anriket på niobfluorkomplekser, å bringe denne vandige fase i kontakt med ytterligere flussyre, å bringe den resulterende reaksjonsblanding i kontakt med et vannublandbart organisk oppløsningsmiddel og gjenvinning av en organisk fase inneholdende niobfluorkompleksene, ekstrahering av denne organiske fase med vann, omsetning av niobfluorkompleksene i ekstraktet med en kaliumforbindelse for å oppnå et tilsvarende kaliumsalt, reduksjon av dette salt med et alkalimetall reduksjonsmiddel samt å gjenvinne metallisk niob fra reaksjonsprodukt blandingen.

I US patent nr. 3.117.833 er det beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av separate oppløsninger av niob og tantal ved fra utgangsstoffene å danne en oppløsning av fluorniobsyre og fluor-tantalsyre, tilføring av nevnte oppløsning til et mellomliggende trinn i et flertrinns motstrøms ekstraksjonssystem ved bruk av et vannublandbart organisk oppløsningsmiddel og et surt vandig oppløsningsmiddel for å ekstrahere fluor niob og fluor tantal syrer til den organiske fase, tilføring av denne organiske fase til et mellomliggende trinn i et andre flertrinns motstrøms ekstraksjonssystem også benyttende et vannublandbart organisk oppløsningsmiddel og et surt vandig oppløsningsmiddel for å ekstrahere fluorforbindelser av niob til den vandige fase og fluor tantalsyre til den organiske fase og tilslutt å bringe den sistnevnte organiske fase i kontakt med vann og en fortynnet vandig oppløsning av en mineralsyre for å ekstrahere fluor tantalsyren til den vandige fase.

Gjenstand for foreliggende oppfinnelse er en fremgangsmåte for utvinning av niob- og/eller tantalforbindelser fra niob- og/eller tantalholdige malmer ved utlutning av malmen med flussyre for å oppnå en sur flytende fase inneholdende oppløselige tantal- og/eller niobforbindelser og en oppslemming bestående av faste stoffer sammen med en restandel av nevnte flytende fase, separering av de oppløste tantal- og/eller niobforbindelser fra hovedandelen av den flytende fase, behandling av nevnte oppslemming med en sur oppløsning som stammer fra utlutningsoppløsningen som ble benyttet til utlutning av nevnte malm, og separering av tantal- og/eller niobforbindelsene fra den resulterende blanding ved ekstraksjon med metylisobutylketon, og det vesentlige ved oppfinnelsen er at surheten av den flytende fase som er befridd for tantal- og/eller niobforbindelser justeres slik at det oppnås en oppløsning med et innhold av fri syre på fra 2 til 12 N og at denne oppløsning benyttes som den sure oppløsning for behandling av oppslemmingen.

Oppfinnelsen frembringer således en faststoffrest-behandlingsprosess hvor det oppnås forbedret gjenvinning av tantal og/eller niob, en fremgangsmåte som frembringer et lite volum av vandige strømmer med lavt niob- og tantalinnhold og med et minimum av tidskrevende og kostbare filtrerings- og dekanteringsstrinn.

Oppfinnelsen vil fremgå nærmere av den følgende beskrivelse og de følgende krav i forbindelse med tegningen som viser skjematisk en fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen.

Ved gjennomføring av oppfinnelsen og med henvisning til tegningen males en niob- og tantalholdig malm, f.eks. en som inneholder fra 3 til 20% Ta_2O_5 og 10 til 30% Nb_2O_5 , og den oppmalte malm føres til en koketank 10. Flussyre tilføres også til koketanken 10 og malmen syre-utlutes hvorved niob- og tantalforbindelsene oppløses. Innholdet i koketanken filtreres eller dekanteres slik som antydnet med 15 slik at det oppstår en vandig utlutningsvæske som inneholder oppløste niob- og tantalforbindelser og en restkake eller oppslemming som også inneholder medrevet utlutningsvæske som inneholder oppløst tantal og niob. Den vandige oppløstning mates til en flertrinns ekstraksjonskaskade 20, hvori tantalforbindelser på vanlig måte selektivt ekstraheres ved hjelp av væskeekstraksjonsteknikker, f.eks. ved bruk av metylisobutylketon, (MIBK) som ekstraherende medium. Det foreligger et relativt lavt fritt syreinnhold i den vandige oppløsningen, f.eks. omkring 0,5 til 3 N. De ekstraherte tantalverdier renses vanligvis i en vasker 30.

129054

Den vandige fase fra ekstraksjonskaskaden 40 hvor niobforbindelser vanligvis ekstraheres ved væske-væskemetoder med ytterligere syre slik som HF, H_2SO_4 eller HCl tilsatt i den grad det er nødvendig, f.eks. å gi et fritt syreinnhold på fra 6 til 12 N, for å bevege ekstraksjon av niobforbindelser til metylisobutylketon. Det vandige raffinat fra ekstraksjonsbeholderen 40, inneholdende vesentlige mengder syre, f.eks. 2 til 8 N fri syre, tilføres til ekstraksjonsbeholderen 60 hvortil det også er ført restoppslemmingen fra den første slusssyre-utlutning av tantal- og niobholdig malm. Hvis nødvendig tilsettes ytterligere syre til å frembringe 2 til 12 N fri syre og metylisobutylketon til ekstraksjonsbeholderen 60 og tantal- og niobverdier ekstraheres fra resten og overføres til metylisobutylketonfasen hvorfra det gjenvinnes og separeres på vanlige måter ved hjelp av vaskeren 30. Foreliggende oppfinnelse illustreres mere fullstendig i følgende eksempel.

Eksempel.

Tantal- og niobholdig malm med et innhold på 11-13% Ta_2O_5 og 8-9% Nb_2O_5 i en mengde på 4500-5400 kg ble tilført til en koketank sammen med en vandig suppleringsoppløsning som inneholdt 3300-5200 kg flussyre. Den resulterende utlutningsvæske ble filtrert og tilført til en flertrinns tantalekstraksjonskaskade sammen med metylisobutylketon. Utlutningsvæsken inneholdt 30-45 g pr liter Ta_2O_5 ekvivalenter og 20-30 g pr. liter Nb_2O_5 ekvivalenter. Tantalet ble overført fra den vandige til den organiske fase i et vanlig motstrøms "mixer-settler" utstyr hvor organiske/vandige strømmer ble regulert til et punkt hvor praktisk talt alt tantal ble fjernet, og den utstøtte vandige strøm (tantalraffinert) inneholdt mindre enn 0,4 g pr. liter Ta_2O_5 ekvivalenter. Således var omkring 80% av det Ta_2O_5 som var tilstede i fødemalmen fjernet i den ovenfor beskrevne tantalekstraksjonskaskade. Den tantalfattige matevæske (tantalraffinert) som inneholdt 20-30 g pr. liter Nb_2O_5 ekvivalenter ble fjort sur til en normalitet på 5-10 med HF og tilført til en andre flertinns-ekstraksjonskaskade hvor niob ble ekstrahert og overført til metylisobutylketon ifølge vanlig praksis. De kontinuerlige vandige og organiske strømningshastigheter ble justert for å gi maksimal niobekstraksjonseffektivitet avhengig av surhetsgraden og konsentrasjonen av H_2NbOF_5 i den vandige matestrøm. En niobmengde som utgjorde omkring 80% av den mengde som opprinnelig var tilstede i malmen ble utvunnet.

Den filtrerte eller dekanterte faste rest som på tørr basis utgjorde omkring 50% av den opprinnelige malmvekt ble matet til en ekstraktor sammen med tilstrekkelig tantal- og niobfattig matevæske fra niobekstraksjonskaskaden slik at det utgjorde en oppslemming som inneholdt omkring 30% faststoffer. Metylisobutylketonet ble deretter tilført til ekstraktoren sammen med ytterligere syre slik at det fremkom en normalitet på 2-12 N fri syre. Tantal og niob i utlutningsresten ble overført til metylisobutylketonfasen ved hjelp av en serie tilsetninger, dekanteringer og fjerninger av den anrikede metylisobutylketon. Den organiske fase fra denne serie av blandings- og dekanteringstrinn ble fjernet, lagret og tilført med konstant hastighet i overensstemmelse med god ekstraksjonsteknikk til tantalekstraktstrømmen som ble matet til vaskeren 40 slik som vist i tegningen.

Tantal- og niobutbinninger fra malm til produkt ble derved begge øket til omkring 90% fra 80% uten bruk av ekstraktoren.

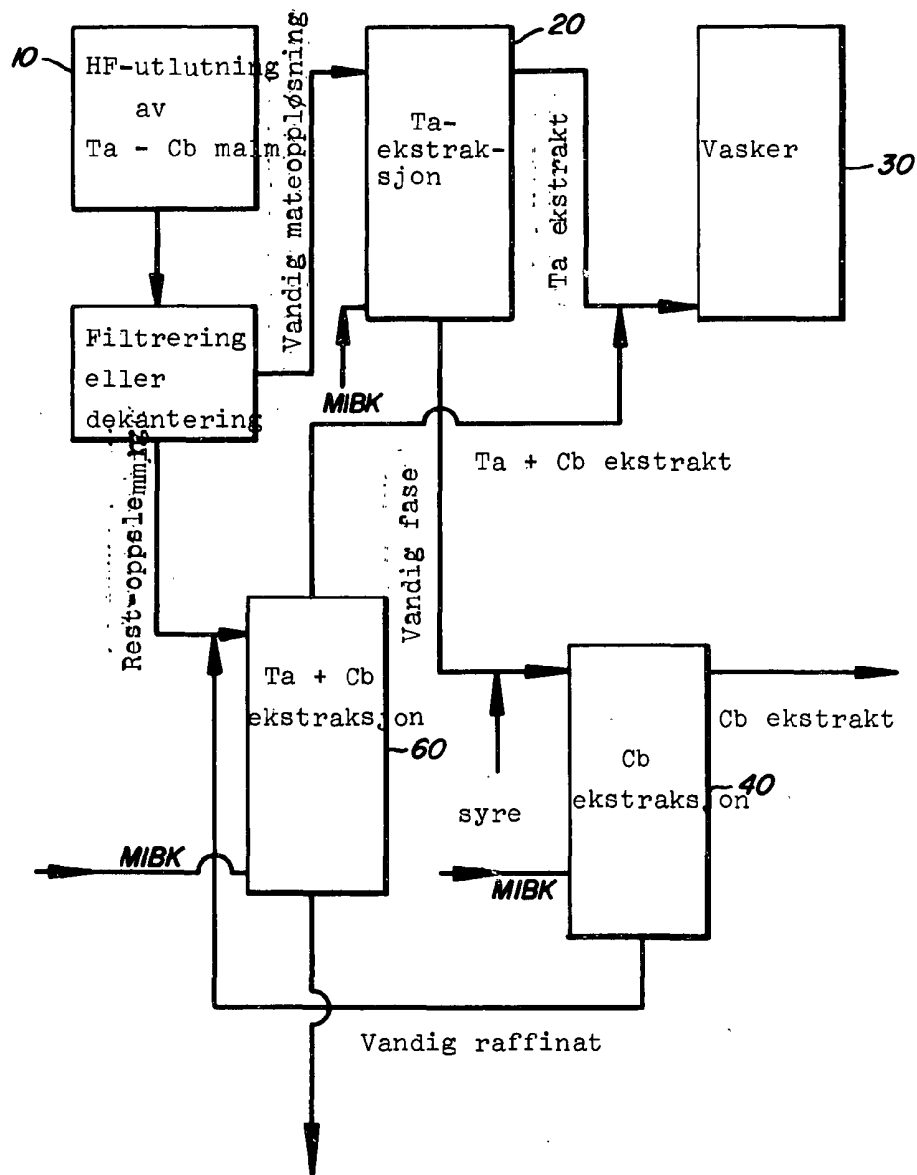
P a t e n t k r a v :

Fremgangsmåte for utvinning av niob- og/eller tantalforbindelser fra niob- og/eller tantalholdige malmer ved utlutning av malmen med flussyre for å oppnå en sur flytende fase inneholdende oppløselige tantal- og/eller niobforbindelser og en oppslemming bestående av faste stoffer sammen med en restandel av nevnte flytende fase, separering av de oppløste tantal- og/eller niobforbindelser fra hovedandelen av den flytende fase, behandling av nevnte oppslemming med en sur oppløsning som stammer fra utlutningsoppløsningen som ble benyttet til utlutning av nevnte malm, og separering av tantal- og/eller niobforbindelsene fra den resulterende blanding ved ekstraksjon med metylisobutyl keton, k a r a k t e r i s e r t v e d at surheten av den flytende fase som er befridd for tantal- og/eller niobforbindelser, justeres slik at det oppnås en oppløsning med et innhold av fri syre på fra 2 til 12 N og at denne oppløsning benyttes som den sure oppløsning for behandling av oppslemmingen.

(56) Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 2953453 (kl. 75-121); 3117833 (kl. 23-19)

129054



Vandig oppslemming
til avfall.