



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 70252
UTLÄGGNINGSSKRIFT**

**C Patentti myönnetty
(45) Patent meddelat 15 09 1986**

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 22 B 15/00, 23/04

(21) Patenttihakemus — Patentansökning	793377
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	29.10.79
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	29.10.79
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	01.05.80
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	28.02.86

**(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 30.10.78
Kanada(CA) 314871**

- (71) Inco Limited, 1 First Canadian Place, Toronto, Ontario, Kanada(CA)
(72) Grigori Semion Victorovich, Mississauga, Ontario,
Norman Christian Nissen, Oakville, Ontario, Kanada(CA),
Kohur Nagaraja Subramanian, East Hanover, New Jersey, USA(US)
(74) Oy Kolster Ab
(54) Menetelmä kuparin, nikkelin ja koboltin talteenottamiseksi malmin
ensisulatteesta - Förfarande för utvinning av koppar, nickel och
kobolt ur skärsten

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään kuparin, nikkelin ja koboltin talteenottamiseksi malmin ensisulatteesta, joka sulate sisältävää kuparia ja rikkiä sisältäviä materiaaleja yhdessä nikkelin tai koboltin tai näiden molempien kanssa sekä mahdollisesti rautaa, johon menetelmään kuuluu hienoksi jauhetun ensisulatteen vesiliuoksen hapettava paineutus vapaalla hapella. Menetelmä soveltuu erikoisesti kupari-nikkeli-koboltti-rauta-ensisulatteille.

Eräs hyvin tunnettu tapa ei-rautametallien uuttamiseksi ensisulatteista ja muista sulfidipitoisista materiaaleista on hapettava paineutus.

Tunnetaan useita menetelmiä kuparia, nikkeliä, kobolttia ja rautaa sisältävien sulfidipitoisten materiaalien hapettavaa paineutusta varten liuottamalla ei-rautametallit happipaineessa happamaan tai ammoniakkipitoiseen väliaineeseen. Tämän tyyppisiä menetelmiä on

esitetty US-patenteissa 2 746 859, 3 174 849, 3 642 435, 3 975 190 ja R.F. Pearce et al'ien artikkelissa julkaisussa JOURNAL OF METALS (tammikuu 1960) sivut 28-32. Eräät näistä menetelmistä sallivat ei-rautametallien erottamisen raudasta ja mahdollisesti myös läsnäolevista jalometalleista, mutta yleensä ei niiden avulla voida erottaa ei-rautametalleja toisistaan.

Kuparin erottaminen nikkelistä ja/tai koboltista hapettavassa paineuutossa tarjoaisi merkittävän taloudellisen edun ja viime vuosina on esitetty useita menetelmiä, joissa käytetään selektiivistä uuttoa kuparin erottamiseksi nikkelistä ja/tai koboltista. Näiden joukossa ovat menetelmät, jotka ovat esittäneet R.P. Plasket et al kokouksessa "103rd Annual Meeting of the AIME, Dallas, Texas, 24-28.2, 1974 ja I.N. Maslenitsky et al julkaisussa "Progress in Extractive Metallurgy", osa I, 1973, sivut 121-126. Molemmat näistä menetelmistä vaativat vähintään kaksi hapettavaa paineuuttovaihetta. Plasket et al'ien menetelmässä nämä vaiheet suoritetaan erittäin korrosioivissa olosuhteissa verrattain pienellä pH-arvolla 130°C yläpuolella olevissa lämpötiloissa. Edelleen vaaditaan kaksi lisäkäsittelyä kuparin ja raudan poistamiseksi. Maslenitsky'n menetelmä ei ole kaupallisesti hyväksyttävä, koska ensimmäisen vaiheen kesto täytyy rajoittaa 10-20 minuuttiin, muutoin kuparipitoisuus nikkelikoboltti-liuoksessa kasvaa liian suureksi ja koko prosessi, joka muodostuu kahdesta toisistaan riippuvasta vaiheesta, tulee käyttökelvottomaksi ja mahdottomaksi valvoa.

Menetelmä nikkelin selektiiviseksi talteenottamiseksi nikkelikupari-ensisulatteesta, joka sisältää pääasiassa nikkeliä, kuparia, rikkiä ja pieniä määriä rautaa sekä jalometalleja ja jossa käytetään vain yksivaiheista hapettavaa paineuuttoa, on esitetty US-patentissa 3 652 265. Ensisulatteen vesilietteen rikkipitoisuuden säätämisen jälkeen alkuainerikillä nikkelirikki-moolisuhteen saamiseksi arvoon 1:1 suoritetaan lietteelle hapettava paineuutto, tavallisesti 165 - 180° lämpötilassa hapen osapaineen ollessa noin 7-10 kp/cm² 10-22 tunnin aikana kaiken rikin ja metallipitoisten aineiden muuttamiseksi sulfaateiksi ja vastaavasti oksihydraateiksi. Menetelmä kokonaisuudessaan vaatii pitkän ajan ja verrattain korkeita lämpötiloja hapettavaa uuttoa varten ja uutossa itsessään ei saavuteta nikkelin ja kuparin

riittävää erottumista toisistaan. Halutun nikkelin talteenoton ja edullisen kupari-nikkeli-suhteen saavuttamiseksi jäännökseen vaaditaan pitkiä tasapainoituvaiheita.

Ensisulatteen, joka sisältää 40,0 % Ni, 39,5 % Cu, 16,4 % S ja 0,2 % Fe, käsittelyn ovat esittäneet Z.R. Llanos et al julkaisussa CIM Bulletin (helmikuu 1974) sivut 74-81. Tässä menetelmässä ensisulatteelle suoritetaan ensin ilmastettu normaali-ilmaa käyttävä paineuutto kuparin talteenotosta elektrolyyttisesti saadulle elektrolyyttille ja uutosjäännökselle suoritetaan sitten hapettava paineuutto ja saatuja lietteitä uutetaan sitten normaali-ilmanpaineessa lisäten rikkihappoa syöttöliuoksen muodostamiseksi kuparin elektrolyyttistä talteenottoa varten. Menetelmässä kokonaisuudessaan on vakavia puutteita, tärkeimpien ollessa: nikkelin pieni suora uuttautuminen (~ 50 %) nikkelipitoiseen liuokseen ja jäännösnikkelin kiertäminen kuparin elektrolyyttisen talteenotto-prosessin kautta; runsaan kuparimäärän kiertäminen nikkelin ilmakehän paineessa suoritettuna paineuuttovaiheen läpi, paineuutto- ja ilmakehänpaineessa suoritettuna hajotusvaiheen läpi, jolloin kierrätetty kupari ensin saostetaan ja liuotetaan sitten uudestaan; sekä kokonaismenetelmän monimutkaisuus. Myös tämän menetelmän on ilmoitettu vaativan korkeita lämpötiloja ja kokonaispaineita, so. $180-200^{\circ}\text{C}$ ja 42 kp/cm^2 autoklaavissa.

Esiteltävä keksintö perustuu havaintoon, että suorittamalla yksivaiheinen hapettava happopaineuutto jatkuvalla tavalla ensisulatelietteelle, jonka rikkipitoisuutta valvotaan ja joka sisältää kuparia vesipitoisessa faasissa, ja säätämällä myös lietteen happamuutta, on mahdollista saada yhdessä vaiheessa oleellisesti rautavapaa uutto-liuos, joka sisältää pääasiassa nikkeli- ja kobolttipitoisia aineita ja vain vähäisen määrän kuparipitoisia aineita uutosjäännöksen sisältäessä pääasiassa kuparia ja oleellisesti kaiken raudan, josta kupari voidaan helposti erottaa. Tällöin ei tarvita erillistä vaihetta raudan poistamiseksi uutosliuoksesta tai liuenneen kuparin kierrättämiseksi nikkelin ja koboltin uutosvaiheen kautta kuparin moninkertaisine saostuksineen ja uudelleenliuottamisineen. Menetelmää voidaan lisäksi käyttää verrattain pienellä happopitoisuudella ja matalassa lämpötilassa niin, että voidaan käyttää verrattain halpoja laitteistoja.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle kuparin, nikkelin ja kobolttin talteenottamiseksi malmin ensisulatteesta, joka sulate sisältää kuparia ja rikkipitoisia materiaaleja yhdessä nikkelin tai kobolttin tai molempien kanssa ja joka voi sisältää myös rautapitoisia aineita, johon menetelmään kuuluu hienoksi jauhetun ensisulatteen vesilietteen hapettava paineuutto vapaalla hapella, on tunnusomaista, että lietteen kokonaisrikkipitoisuus vastaa molaarisesti lietteessä olevaa nikkeliä ja kobolttia sekä lisäksi 35-70 prosenttia lietteessä olevasta kuparista ja että liete sisältää vähintään 0,5 g/l kuparia vesifaasin liuotettuna;

hapettava paineuutto suoritetaan yksivaiheisena jatkuvana uuttona lämpötilassa 110-130°C hapen osapaineen ollessa vähintään 0,25 MPa kunnes oleellisesti kaikki lietteen sulfidirikki on muuttunut sulfaattimuotoon pitämällä lietteen pH alussa arvossa, joka on pienempi kuin 5, ja antamalla sen laskea loppuarvoon, joka on alueella 3-4; uuttoliuos, joka sisältää suurimman osan nikkelistä ja koboltista erotetaan kuparisulfaattihydraattiuuttojäännöksestä, joka sisältää suurimman osan kuparista ja oleellisesti kaiken raudan; ja

nikkeli ja koboltti otetaan talteen uuttoliuoksesta ja kupari otetaan talteen uuttojäännöksestä.

Uuttoliuosta, jossa ei esiinny oleellista määrää rautaa ja joka sisältää pääosan nikkeli- ja kobolttipitoisista aineista ja vähäisen osuuden ensisulatteessa olevasta kuparista, voidaan erottamisen jälkeen käsitellä kuparin erottamiseksi ja nikkelin sekä kobolttin talteenottamiseksi. Uuttojäännös on kuparisulfaattihydraattia, joka sisältää pääosan ensisulatteessa olleesta kuparista ja oleellisesti kaiken raudan yhdessä ensisulatteessa mahdollisesti olleiden jalometallien kanssa ja vain vähäisiä määriä nikkeliä ja kobolttia. Uuttoliuoksen erottamisen jälkeen sitä voidaan käsitellä kuparin, nikkelin, kobolttin ja mahdollisesti jalometallien talteenottamiseksi.

Ensisulatteet, joita voidaan käsitellä menetelmän avulla, eivät rajoitu määrätyn koostumuksen omaaviin tai niihin, jotka on muodostettu jonkun määrätyn pyrometallurgisen menettelyn avulla. Yleensä, edellyttäen että joko nikkeliä tai kobolttia tai molempia on läsnä, ensisulatteet voivat sisältää likimain 20-60 % kuparia, 15-60 % nikkeliä, 20-50 % kobolttia, 20-30 % rautaa ja 20-25 % rikkiä. Lisäk-

si ne voivat sisältää jalometalleja ja epäpuhtauksia, esimerkiksi As, Sb ja Pb. Haluttaessa voidaan ensisulatteet esikäsitellä, esimerkiksi suorittamalla uutto normaalipaineessa ei-rautametallien osan liuottamiseksi; keksinnön mukaisen menetelmän suhteen termillä "ensisulate" tässä hakemuksessa käytettynä tarkoitetaan myös näitä esikäsiteltyjä ensisulatteita.

Menetelmän suositellussa toteutuksessa kupari saostetaan hapettavasta paineuutosta saadusta uuttoliuoksesta uuttoliuoksen reaktion avulla alkuperäisen syötön muodostavan hienojakoisen ensisulatteen osan tai sen kokonaismäärän kanssa hapettavissa olosuhteissa, so. ilman ja/tai hapen läsnäollessa. Tämä käsittely suoritetaan edullisesti hieman kohotetussa lämpötilassa, esim. $60-85^{\circ}\text{C}$:ssa ja ilmakehän paineessa sekä voimakkaasti sekoittaen, jolloin liuoksen kuparipitoisuus laskee erittäin pieneksi. Erottamisen jälkeen ensisulatteesta suhde $(\text{Ni}+\text{Co}):\text{Cu}$ ja $(\text{Ni}+\text{Co}):\text{Fe}$ on $10000:1$ tai suurempi. Erotettua ensisulatetta, jossa on runsaasti kuparia ja vähän nikkeliä ja/tai kobolttia, voidaan sitten käyttää kokonaan tai osana syöttöä hapettavaan paineuuttovaiheeseen.

Suosittelava menetelmä ei-rautapitoisten metalliaineiden talteenottamiseksi hapettavasta paineuutosta saadusta kuparisulfaatti-hydraattijäännöksestä on tämän jäännöksen käsittely kuparipitoisessa happoliuoksessa ei-rautametallien liuottamiseksi ja niiden erottamiseksi jäännöksen sisältämästä raudasta, joka jää liukenematta. Kupari otetaan talteen saadusta liuoksesta galvaanisesti. Edullisesti suurin osa galvaanisesta talteenotosta saadusta käytetystä elektrolyytistä palautetaan takaisin jäännöksen lisämäärien käsittelemiseksi ja pienekö määrä käytettyä elektrolyyttiä voidaan lisätä hapettavaan uuttolietteeeseen sen rikki- ja kuparipitoisuuksien säätämiseksi. Jäännöksen sisältämä nikkeli ja koboltti palautetaan täten takaisin ja otetaan lopuksi talteen hapettavasta paineuutosta saatavaan uutto-liuokseen.

Keksinnön mukainen menetelmä esitellään seuraavassa yksityiskohtaisemmin sovellettuna kupari-nikkeli-koboltti-rauta-ensisulatteeseen mukaanliitettyihin piirroksiin viitaten, joista

kuva 1 on kaaviollinen vuoesitys keksinnön mukaisen menetelmän suositeltavan toteutuksen vaiheista;

kuva 2 on graafinen esitys esittäen nikkelin ja kuparin jakautumista uuttoliuosten ja uuttojäännösten välillä eri lämpötiloissa ja

kuva 3 on samanlainen graafinen esitys esittäen koboltin ja kuparin jakautumista uuttoliuosten ja uuttojäännösten välillä.

Lähtömateriaalina käytetty ensisulate on jauhettu hienojakoiseksi, edullisesti kokoon, joka ei ole suurempi kuin US-standardiseulan mesh-lukua-200 vastaava koko ($74\text{ }\mu\text{m}$ aukot) ja edullisesti pienempään kuin -325 mesh-luvun kokoon ($44\text{ }\mu\text{m}$ aukot). Sitä käytetään sitten lietteen (1) valmistamiseksi hapettavaa paineuuttovaihetta (2) varten joko suoraan tai sen osan tai kokonaismäärän esikäsitteilyn jälkeen käyttäen kuparin saostusvaihetta (4) ja erottamalla se vaiheessa (5) puhtaasta nikkeli-kobolttiliuoksesta. Molemmissa tapauksissa käsittelemätön tai esikäsitelty ensisulate dispergoidaan veteen, edullisesti neste/kiinteäaine-suhteeseen 10:1 - 3:1.

Käsittelemättömän tai esikäsitellyn ensisulatteen lietteen kemiallisesti sitoitunut rikkipitoisuus säädetään sitten vastaamaan moolarisesti kaikkea lietteessä olevaa nikkeliä ja kobolttia ja 35-70 prosenttia sen kuparista. Rikin suhteen säädetty liete sisältää siten riittävästi rikkiä kaiken nikkelin ja koboltin muuttamiseksi tavalliseksi sulfaateiksi sekä vain 35-70 prosenttia siitä rikistä, joka tarvitaan tavallisen kuparisulfaatin muodostamiseen. Yhtään rikkiä ei sallita rautaa varten. Tarkoituksenmukaisesti sitä rikkimäärää, joka on käytettävissä liittymistä varten kupariin, kutsutaan tämänjälkeen "kuparin rikkimääräksi".

Tämä lietteen rikkipitoisuuden säätö on menetelmän erittäin kriittinen yksityiskohta ei-rautametallien seuraavan jakautumisen valvomiseksi hapettavan paineuuton tuotteisiin. Jos rikkiä on liian vähän, hapetusprosessi on liian hidas ja liian paljon nikkeliä ja kobolttia saostuu samanaikaisesti kuparisulfaattihydraattijäännöksen kanssa ja jos rikkiä on taas liian paljon, siirtyy kuparia liian paljon nikkeli-kobolttiliuokseen.

Tavallisesti ensisulatteen rikkipitoisuus on pienempi kuin mitä menetelmässä tarvitaan, niin että lietteen rikkipitoisuutta täytyy nostaa. Tämä säätö voidaan tehdä esimerkiksi lisäämällä H_2SO_4 , CuSO_4 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeS , heikompilaatuista ensisulatetta (suurempi FeS -pitoisuus) tai kuparin talteenotossa elektrolyyttisesti käytettyä

elektrolyyttiä lietteeseen tai jopa suoraan autoklaaviin. Alkuaineriikkiä ei kuitenkaan saa käyttää, koska sitä ei voida hapettaa helposti sulfaattimuotoon, mikä tarvitaan nikkelin ja koboltin liuottamiseksi ja kuparisulfaattihydraattia olevan uuttojäännöksen muodostamiseksi. Jos ensisulatteen rikkipitoisuus on liian suuri, voidaan lietteen rikkipitoisuutta vähentää lisäämällä nikkelin, koboltin tai kuparin hydroksideja tai muita oksiyhdisteitä, metallista kuparia ja Ni_3S_2 . Eräitä näitä lisäaineita voidaan helposti saada esiteltävän keksinnön mukaan valmistetuista liuoksista. Esimerkiksi kuparijauhetta voidaan saostaa elektrolyyttisen talteenoton avulla ja nikkeli- ja/tai kobolttihydroksideja sekä kuparihydroksidia voidaan saostaa neutraloimalla osa nikkeli-koboltti-liuoksesta tai kuparielektrolyytistä.

Rikin suhteen säädetylle lietteelle suoritetaan sitten vaiheessa (2) jatkuva, yksivaiheinen hapettava paineuutto vapaan hapen avulla kuparin läsnäollessa lietteen vesifaasissa oleellisesti kaiken sulfidirikin muuttamiseksi lietteessä sulfaattimuotoon. Tämä voidaan tehdä käsittelemällä lietettä jatkuvasti tavanomaisessa vaakatasoautoklaavissa, jossa on useita osastoja tai pystyautoklaavien sarjassa lämpötilassa, joka on edullisesti alueella $110\text{--}130^\circ\text{C}$ hapen osapaineen ollessa vähintään $0,25\text{ MPa}$, edullisesti $0,5\text{--}1,5\text{ MPa}$. Vapaa happi voidaan muodostaa puhtaan hapen, ilman tai molempien avulla. Lämpötilan ollessa alempi kuin 110°C etenee hapettuminen liian hitaasti ellei käytetä erittäin suurta hapen osapainetta. Hapettuminen on myös erittäin hidasta hapen osapaineen ollessa pienempi kuin $0,25\text{ MPa}$, myös 110°C yläpuolella olevissa lämpötiloissa. Vaikka korkeammissa lämpötiloissa kuin 130°C , esim. 150°C :ssa, reaktio etenee nopeammin, ei lämpötila edullisesti ylitä 130°C nikkelin ja koboltin saostumisen estämiseksi samanaikaisesti kuparin kanssa. Keksinnön mukaisen menetelmän tärkeä piirre on, että paineuutto suoritetaan jatkuvatoimisesti. Kuten esimerkissä 1 osoitetaan, jossa käytetään kertapanosmenettelyä, sulfidirikin hapettuminen sulfaatiksi on erittäin hidasta jopa 130°C :ssa. Tämän vuoksi uuttautuu vain pieniä määriä nikkeliä ja kobolttia johtuen pääasiassa H_2SO_4 läsnäolosta alkuperäisessä lietteessä. Sitä vastoin jatkuva toimintatapa, kaikkien muiden kohtien ollessa samat, antaa oleellisesti täydellisen sulfidirikin hapettumisen sulfaatiksi 110°C :ssa ja paremman nikkelin ja koboltin uuttautumisen, kuin saavutetaan kertapanosmenettelyllä edes 170°C :ssa.

On myös tärkeää pitää kupari lietteen vesifaasissa, koska muutto uutto etenee epäkäytännöllisesti hitaasti. Liunneen kuparin pitoisuus on edullisesti vähintään 0,5 g/l ja vielä edullisemmin vähintään 1-5 g/l. Kuparin läsnäolo vesifaasissa on erikoisen tärkeää moniasteisen, jatkuvatoimisen autoklaavin alkuosastossa. Rikin ja kuparin pitoisuuksien vaikutus uuttonopeuteen, erikoisesti hapettumisen alkuvaiheessa, on esitetty esimerkissä 4. Käytännössä on useita tapoja halutun kuparipitoisuuden ylläpitämiseksi uuttoliuoksessa. Eräs tapa on muodostaa kaikkien toimintaparametrien sopiva yhdistelmä tämän keksinnön mukaisesti, erikoisesti säätämällä lietteen rikkipitoisuus, lämpötila ja hapen osapaine sekä uuton kesto. Toinen tapa on käyttää kuparipitoista liuosta, esimerkiksi käytettyä kuparielektrolyyttiä syötön valmistuksessa. Voi olla myös sopivaa palauttaa pieni osa lopullisesta uuttolietteestä alkuvaiheeseen. Viipymisajan säätö, muiden kohtien ollessa samat, voi olla toinen tapa. Lämpötilan nosto auttaa myös halutun kuparipitoisuuden säilyttämisessä.

Lietteen pH-arvo vaikuttaa myös uuttonopeuteen. Hapetusprosessin alkuvaiheissa pyrkii pH-arvo suurenemaan merkittävästi, erikoisesti jos käytetään pienekköä kuparin rikkimäärää. On havaittu, että jos pH kasvaa arvon 5,0-5,3 yläpuolelle, hidastuu hapettuminen huomattavasti. Uuttoprosessin nopeuttamiseksi ei pH-arvon uuton alussa saa antaa nousta suuremmaksi kuin 5 ja uuton edistyessä täytyy pH-arvon vähitellen laskea pienemmäksi kuin 4, mutta ei pienemmäksi kuin 3.

On otettava huomioon, että reaktio-olosuhteet hapettavan uuttovaiheen aikana ovat toisistaan riippuvia ja että muutokset syötössä vaikuttavat tuloksiin. Yleensä kuitenkin, jos hapettava uutto suoritetaan alueella 110-130°C olevassa lämpötilassa hapen osapaineen ollessa alueella 0,5-1,5 MPa ja kuparin rikkimäärän ollessa 40-60 mooli-% kokonaiskuparista laskettuna sekä säilyttäen vähintään 1-5 g/l olevan kuparipitoisuuden liuoksessa prosessin alusta alkaen, tapahtuu oleellisesti täydellinen hapettuminen noin 2-6 tunnin aikana.

Näissä olosuhteissa hapettava paineuutto antaa liuoksen, joka sisältää noin 90-98 prosenttia ensisulatteessa olevasta nikkelistä ja/tai koboltista ja vähemmän kuin 1 prosentin sen sisältämästä raudasta. Tämä Ni-Co-liuos sisältää tavallisesti vähintään 5-10 g/l kuparia ja yleensä 10-25 g/l kuparia, 50-70 - 80-120 g/l nikkeliä ja/tai kobolttia ja vähemmän kuin 0,05 g/l rautaa ja sen pH-arvo on noin 3,3-3,8.

Yleensä Cu:Ni-suhde uuttojäännöksessä on 10:1 - 20:1 ja suhde (Ni+Co):Cu uuttoliuoksessa on 4:1 - 10:1.

Ensisulatteesta Ni-Co-liuokseen uuttautuneen kuparin määrä riippuu ensisulatteen kuparipitoisuudesta sekä siitä tavasta, minkä avulla kuparipitoisuus säilytetään uuttoliuoksessa. Esimerkiksi jos kuparipitoisuus uuttoliuoksessa ylläpidetään palauttamalla uutettua lietettä tai käyttämällä kuparin elektrolyyttisestä talteenotosta saatua käytettyä elektrolyyttiä, voidaan uuttautumisen katsoa olevan nolla, jos Ni-Co-liuos ei sisällä enempää kuparia, kuin mitä on palautettu. Jos yhtään kuparia ei palauteta jauhetun ensisulatteen syöttölieteteeseen, voi sen siirtyminen ensisulatteesta liuokseen olla 10-30 % ensisulatteen kuparipitoisuudesta ja liuokseen halutusta kuparipitoisuudesta riippuen.

Hapettavan paineuuton jälkeen erotetaan Ni-Co-uuttoliuos vaiheessa (3) kuparisulfaattihydraattia olevasta uuttojäännöksestä jonkun sopivan tunnetun menettelyn avulla.

Erottamisen jälkeen voidaan Ni-Co-liuosta käsitellä nikkelin ja/tai koboltin talteenottamiseksi ja uuttojäännöksestä voidaan käsitellä kuparin talteenottamiseksi.

Ennen liuoksen käsittelyä nikkelin ja/tai koboltin talteenottamiseksi täytyy kuparipitoisuus laskea erittäin pienelle tasolle, esimerkiksi arvoon noin 0,01 g/l. Tämä voidaan suorittaa lukuisten tunnettujen menettelyjen avulla, esimerkiksi sementoimalla, liuotinuutolla tai hydrolyysin avulla. Kuten edellä on mainittu, on suositeltavaa saostaa kupari uuttoliuoksessa vaiheessa (4) erittäin pieneen pitoisuuteen sekoittamalla voimakkaasti liuosta hienojakoisen ensisulatteen kanssa hapettavissa olosuhteissa, esim. ilman ja/tai hapen läsnäollessa kohtuullisesti kohotetuissa lämpötiloissa alueelta 60-85°C, esim. noin 70°C:ssa ja ilmakehän paineessa noin 2-4 tunnin aikana. Esimerkki tästä käsittelystä on annettu esimerkissä 6.

Ni-Co-liuoksen kuparipitoisuuden alentamisen jälkeen puhdas Ni-Co-liuos erotetaan kiinteästä jäännöksestä vaiheessa (5) esimerkiksi suodattamalla. Nikkeli ja/tai koboltti voidaan ottaa sitten talteen liuoksesta vaiheessa (6) tavanomaisella tavalla. Esimerkiksi koboltti voidaan saostaa hapettamisen jälkeen kloorilla tai erottaa liuotinuuton avulla D2EHP:tä käyttäen ja nikkeli voidaan ottaa talteen "koboltti-vapaasta" liuoksesta saostamalla tai galvaanisesti.

Vaiheesta (3) saatua kuparisulfaatti-hydraattiuuttojäännöstä käsitellään edullisesti sen sisältämän kuparin, nikkelin ja koboltin talteenottamiseksi ja jättäen jäljelle rautaa sisältävän jäännöksen, kuten yleisesti vaiheessa (7) on esitetty. Kuparisulfaatti-hydraattiuuttojäännöksen koostumus voi vaihdella syötön koostumuksesta riippuen, mutta Cu:Ni ja/tai Cu:Co suhteet siinä ovat pääasiassa riippuvia hapettavan uuton toimintaparametreista, pääasiassa Ni-Co-uuttoluoksen lämpötilasta ja kuparipitoisuudesta, joka vuorostaan riippuu vähintään osaksi syöttölietteen rikkivajeesta. Jäännöksen analyysitulokset ovat useimmiten noin 35-45 % Cu, noin 5-15 % Fe, noin 7-10 % S ja noin 3-6 % Ni+Co. Noin 70-90 % jäännöksestä on kuparisulfaatti-hydraattina, $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ tai $3\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nikkelin ja/tai koboltin ollessa isomorfisina aineosina.

Kupari voidaan selektiivisesti ottaa talteen tästä jäännöksestä erilaisten hydrometallurgisten menettelyjen avulla käyttäen hapanta sulfaatti- tai ammoniakkipitoista vesipitoista väliainetta. Kuparisulfaatti-hydraatin on havaittu liukenevan helposti ja selektiivisesti molempiin väliaineisiin, kuten esimerkissä 7 osoitetaan.

Jos käytetään ammoniakkipitoista vesipitoista väliainetta, voidaan kupari ottaa talteen muodostuneista ammoniakkipitoisista liuoksista esimerkiksi pelkistämällä vedyllä, jolloin nikkeli ja koboltti jäävät liuokseen. Nikkeli ja koboltti voidaan sitten ottaa talteen esimerkiksi poistamalla vapaa ammoniakki tislamalla ja lisäämällä sitten happoa (neutraloimalla), jolloin nikkeli- ja/tai kobolttisuolat saostuvat. Nämä voidaan vuorostaan yhdistää nikkelin ja koboltin päävirtoihin Ni-Co-liuokseen ennen kuparin saostumista, vaihe (4) tai sen jälkeen, jolloin noin 99 % ensisulatteen nikkelin ja koboltin kokonaismäärästä siirtyy puhtaaseen Ni-Co-liuokseen.

Kuitenkin tämän keksinnön suositeltavan toteutuksen mukaan kuparisulfaatti-hydraattiuuttojäännöstä käsitellään kuparipitoisessa happamassa liuoksessa säädetyssä pH-arvossa 2-2,8, edullisesti arvossa 2,2-2,5 ja kiehumispisteen alapuolella olevassa lämpötilassa, edullisesti 50-80°C:ssa, jäännöksen sisältämän kuparin sekä nikkelin ja/tai koboltin selektiiviseksi liuottamiseksi. Kupari otetaan talteen saadusta liuoksesta galvaanisesti. Vaikka sitä ei vuokaaviossa esitetä, voidaan pääosa käytetystä elektrolyytistä kuparin talteenottovaiheesta palauttaa uuttojäännöksen käsittelyyn ja pienekö osa käytetystä

elektrolyyttistä, verrannollisena edellämainitun jäännöksen nikkeli- ja kobolttipitoisuuksiin, lisätään hapettavan paineuuton syöttölietteeseen nikkelin ja koboltin talteenottamiseksi ja mahdollisesti lietteen rikkipitoisuuden säätämiseksi ja kuparipitoisuuden säilyttämiseksi liuoksessa paineuuton aikana, kuten edellä on esitetty.

Seuraavassa annetaan eräitä esimerkkejä.

Esimerkki 1

Ensisulate, jonka koostumus painoprosenttina oli: Cu 26,8 - 27,4 %, Ni 40,3-41,2 %, Co 5,09-5,26 %, Fe 5,37-5,48 %, S 20,1 - 20,8 %, jauhettiin niin hienojakoiseksi, että se kokonaisuudessaan läpäisi 325-mesh-luvun omaavan USS-seulan ja siitä muodostettiin liete veteen. Lietteeseen lisättiin rikkihappoa lietteen kokonaisrikipitoisuuden säätämiseksi vastaamaan molaarisesti kaikkea nikkeliä ja kobolttia sekä 45-50 prosenttia kuparista. Lietteen vesifaasi sisälsi tällöin 60-70 g/l H_2SO_4 ja hieman liennuttua kuparia. Lietteestä otettuja näytteitä kuumennettiin sitten $110^{\circ}C$, $130^{\circ}C$ ja $170^{\circ}C$ lämpötiloissa 2,5-2,8 tuntia hapen osapaineen ollessa 1 MPa tavanomaisessa yksiosastoisessa autoklaavissa ja toisen lietenäytteen annettiin virrata jatkuvasti neliosastaisen autoklaavin lävitse, jonka lämpötila oli $110^{\circ}C$ ja hapen osapaine sama kuin edellä ja viipymisajan ollessa myös sama. Jokainen uuttojäännös ja jokainen uuttoliuos erotettiin toisistaan ja analysoitiin; panoksittain ja jatkuvasti suoritettujen uuttokäsittelyjen tulokset on esitetty taulukossa I.

Taulukko I

Kertapanosmenettely							
Lämpötila ($^{\circ}C$)	Muutos $S^{2-}-SO_4^{2-}$ (paino-%)	Uuttojäännös paino-% ensi- sulatteesta	Uuttautuminen liuokseen (paino-%)				Liuoksen pH-arvo
			Cu	Ni	Co	Fe	
110	3,9	103,4*	0,03	36,2	23,1	0,004	6,0
130	4,4	104,3*	0,06	36,4	22,6	0,02	5,7
170	99,5	56,2	35,0	91,3	91,6	0,02	3,7
Jatkuva käsittely							
110	96,7	64,4	27,3	95,5	94,8	0,24	3,4

*ilmenee, että uuttojäännökseen on kerääntynyt Ni- ja/tai Co-sulfaatteja, mahdollisesti kompleksisena sulfaattihydraattifaasina, joka ai-

heuttaa suuremman kuin 100 olevan painoprosenttiarvon.

Uuttojäännöksen koostumus (paino-%)

Kertapanosmenettely

<u>Lämpötil. (°C)</u>	<u>Cu</u>	<u>Ni</u>	<u>Co</u>	<u>Fe</u>	<u>Kokonais-S</u>	<u>S_{SO4}:nä</u>
110	25,2	25,1	3,83	5,30	21,9	2,56
130	24,5	24,3	3,73	5,25	21,9	2,83
170	33,2	6,73	0,88	9,75	7,93	7,74

Jatkuva käsittely

110	39,8	3,18	0,48	8,28	9,05	7,7
-----	------	------	------	------	------	-----

Nämä tulokset osoittavat selvästi nikkelin ja kobolttin uuttautumisen parantuneen nopeuden ja laajuuden, mikä saavutetaan uutettaessa jatkuvasti matalassa, 110°C olevassa lämpötilassa verrattuna kertapanosmenettelyssä vaadittavaan korkeaan, 170°C olevaan lämpötilaan.

Nikkeli-koboltti-liuos jatkuvan uuton jälkeen 110°C:ssa sisälsi 81,5 g/l Ni, 10,5 g/l Co, 0,024 g/l Fe ja 18,0 g/l Cu. Kuten esimerkiksi 6 esitetään, voidaan tämä kupari poistaa helposti liuoksesta kuparin saostusvaiheessa puhtaan nikkeli-kobolttiliuoksen saamiseksi, joka sisältää vähemmän kuin 0,01 g/l sekä kuparia että rautaa. On myös merkittävää, että uuttojäännöksessä jatkuvan käsittelyn jälkeen 110°C:ssa ovat suhteet Cu:Ni ja Cu:Co niinkin suuret kuin 12,5 ja 82,9 vastaavasti, verrattuna arvoihin vain 4,9 ja 37,7 kertapanosmenettelyssä 170°C:ssa.

Lämpötilan vaikutus keksinnön mukaiseen jatkuvaan uuttomenetelmään on esitetty esimerkin 2 tuloksissa.

Esimerkki 2

Saman jauhatusasteen ja koostumuksen omaavaa ensisulatetta kuin esimerkissä 1 lietteen veteen ja H₂SO₄ lisättiin kokonaisrikkipitoisuuden saamiseksi vastaamaan kaikkea nikkeliä ja kobolttia sekä 60-65 mooliprosenttia kaikesta kuparista molaarisesti laskettuna. Lietettä uutettiin sitten 2,5 tuntia hapen osapaineen ollessa 1 MPa ja lämpötilan ollessa alueella 110-170°C ja lopulliset uuttojäännökset ja uuttoliuokset analysoitiin nesteen erottamisen jälkeen kiinteistä aineista. Havaittiin, että S²⁻-ionien muuttuminen SO₄²⁻-ioneiksi oli suurem-

pi kuin 95 % ja raudan uuttautuminen liuokseen oli pienempi kuin 0,5 %. Nikkelin, koboltin ja kuparin jakautuminen liuosten ja kuparisulfaattihydraattijäännösten kesken on esitetty kuvissa 2 ja 3 lämpötilan funktiona. Voidaan havaita, että matalissa lämpötiloissa, edullisesti 130°C:ssa ja sen alapuolella, nikkelin ja koboltin erottuminen kuparista on paljon parempi ja nikkelin ja koboltin saostuminen kuparin kanssa jäännökseen on paljon pienempi.

Tämän esimerkin tulosten vertailu, jolloin 60-65 mooliprosenttia rikkiä oli käytettävissä yhdistymistä varten kuparin kanssa, esimerkin 1 tulosten kanssa, jolloin vain 45-50 % rikkiä oli käytettävissä, osoittaa lietteen rikkivajeen asteen vaikutuksen.

Liete	Uuttoliuos	Jäännös
<u>S:Cu</u>	<u>Ni:Cu Co:Cu</u>	<u>Cu:Ni Cu:Co</u>
45-50 mooli-%	4,53:1 0,58:1	12,5:1 82,9:1
60-65 mooli-%	3,0:1 0,38:1	21,0:1 110:1

Tätä vaikutusta esittävät edelleen esimerkin 3 tulokset.

Esimerkki 3

Ensisulatetta, jonka koostumus oli sama kuin esimerkissä 1, lietettiin veden ja käytetyn kuparielektrolyytin kanssa ja lietteen kokonaisrikkipitoisuus säädettiin rikkihapolla. Lietteestä nestefaasi sisälsi alunperin 14 g/l Cu, 7 g/l Ni, 1 g/l Co ja 42-110 g/l H₂SO₄. Nesteen suhde kiinteisiin aineisiin lietteessä oli 5:1 ja sitä uutettiin jatkuvasti hapen osapaineen ollessa 1 MPa ja lämpötilan 110°C viipymisajan ollessa 2,5-2,8 tuntia. Tulokset on esitetty taulukossa II.

Taulukko II

Rikkiä CuSO ₄ - muodostusta varten (mooli-%)	Uuttautuminen uutto- jäännökseen (paino-%)				Cu:Ni jään- nöksessä	Cu:Co jään- nöksessä	Muutos S ²⁻ -SO ₄ ²⁻ (paino-%)	Ni-Co- liuoksen pH-arvo
	<u>Cu</u>	<u>Ni</u>	<u>Co</u>	<u>Fe</u>				
30	93,5	29,5	25,8	99,97	2,54	21,7	65	4,2
35	91,2	10,9	11,3	99,96	6,55	48,5	92	3,9
50	72,9	4,6	5,0	99,80	12,6	83,0	96	3,4
65	64,7	4,0	5,7	98,98	16,7	92,4	—	3,1
105	14,8	0,2	1,0	92,7	63,0	—	98	1,9

Nämä tulokset osoittavat, että jos käytettävän rikin suhde kupariin lietteessä pidetään esiteltävän keksinnön mukaisella tasolla, so. 35-70 mooliprosenttina, saadaan kuparisulfaattihydraattiuuttojäännös, joka sisältää pääosan kuparista ja oleellisesti kaiken raudan ja vain vähäisiä määriä nikkeliä ja kobolttia. Tämä S:Cu-alueen ylä- tai alapuolella metallien jakautuminen uuttoliuoksen ja jäännöksen välillä ei ole hyväksyttävä.

Nämä arvot osoittavat myös sen edun, joka saavutetaan pidettäessä pH-arvo välillä 3-4 uuttoliuoksessa uuton päättyessä.

Rikkipitoisuuden ja kuparipitoisuuden vaikutukset hapettavan uuton alkuvaiheissa on esitetty esimerkissä 4.

Esimerkki 4

Kaikki olosuhteet uutossa olivat samat kuin esimerkissä 3 paitsi, että lietenäytteet otettiin käytetyn neliosastaisen autoklaavin ensimmäisestä osastosta niin, että lietteen viipymisaika uuttolosuhteissa oli noin 1/4 esimerkissä 3 esitetystä viipymisajasta. Näytteiden analyysit antoivat taulukossa III esitetyt tulokset.

Taulukko III

Rikkiä CuSO_4 - muodostukseen (mooli-%)	Uuttoliuoksen pitoi- suudet (g/l)			Liuoksen pH	S^{2-} - SO_4^{2-} - muutos (paino-%)	Uuttojäännös paino-% en- sisulattees- ta
	Cu	Ni	Co			
30	0,08	37,5	5,0	5,25	7,1	122
35	2,40	55,5	8,10	4,60	37,8	117
50	6,20	72,5	9,70	4,05	59,5	82,3
65	14,0	78,0	10,7	3,50	65,9	63,4

Voidaan havaita, että jos oli käytettävissä muutama gramma kuparia litraa kohti lietteen nestefaasissa käyttöolosuhteissa, hapetusprosessi kiihtyi nopeasti eikä pH noussut arvon noin 5 yläpuolelle. Kuparin läsnäolon vaikutus liuoksessa rikin muuttumisasteeseen ja ei-rautametallien erottumiseen jäännöksen ja Ni-Co-liuoksen välillä on esitetty taulukossa II.

Yhteenvedettynä edelläolevat tulokset osoittavat, että sulfi-
dien muutosnopeus sulfaateiksi riippuu uutto-olosuhteista kasvaen lämpötilan kasvaessa, rikki-kupari-suhteen kasvaessa uuttolietteessä ja kuparipitoisuuden kasvaessa uuttoliuoksessa. Kuten esimerkistä 5 voidaan todeta, riippuu hapettumisnopeus myös hapen osapaineesta.

Esimerkki 5

Saman jauhatustasteen ja koostumuksen omaavaa ensisulatetta kuin esimerkissä 1 lietettiin veteen ja liete sijoitettiin yksiosastoiseen autoklaaviin ja kuumennettiin 110°C lämpötilaan hapen osapaineen ollessa 0,5, 1 ja 2 MPa. Käytettiin 38 paino-% ensisulatteesta olevaa rikkihappolisäystä niin, että lietteen kokonaisrikkipitoisuus vastasi sitä stökiometristä määrää, joka tarvitaan nikkeli- ja kobolttisulfaattien täydelliseksi muodostamiseksi sekä noin 65 mooli-% kuparisulfaattia varten. Nesteen kokonaissuhde kiinteisiin aineisiin oli 4:1. Autoklaavissa olevasta lietteestä otettiin näytteitä vaihtelevien aikaväleihin ja ne analysoitiin tarvittaessa.

Näiden uuttojen ominaispiirteenä oli, että rikkihappolisäykset tehtiin suoraan autoklaaviin, joka ennestään sisälsi vesilietteen annetussa hapen osapaineessa olosuhteiden saamiseksi vastaamaan lähes jatkuvan uuton olosuhteita ja viipymisajan tarkkaa määrittämistä varten. Hapettumista ei käytännöllisesti katsoen ollut tapahtunut lainkaan ennen rikin säätöä lisäämällä rikkihappoa.

Hapen osapaineiden ollessa 2, 1 ja 0,5 MPa oli hapettumisprosessi täydellinen vastaavasti 2, 3 ja 4 tunnin kuluttua. Nikkelin, koboltin ja kuparin lopulliset uuttautumiset liuokseen olivat vastaavasti 98, 98 ja 40-46 prosenttia kussakin edelläesitettyssä uutossa. Lopulliset liuokset sisälsivät noin 120 g/l nikkeliä ja kobolttia sekä lähes 30 g/l kuparia ja niiden pH-arvo oli 3,5. Cu:Ni-suhteet kaikissa jäännöksissä olivat niinkin suuria kuin noin 18 nikkeli- ja kobolttipitoisuuksien ollessa vastaavasti 2,0-2,2 ja 0,32-0,34 %.

Nämä uutot osoittavat, että jatkuvasti lyhyempiä viipymisaikoja tarvitaan hapen osapaineen kasvaessa ja että suurempi hapen osapaine antaa suuremman kuparipitoisuuden uuttoliuokseen aivan uuton alussa, vaikka sen lopullinen pitoisuus riippuu vain lietteen rikkivajeesta ja lämpötilasta edellyttäen, että muut olosuhteet pysyvät samoina. Täten on edullista käyttää verrattain suurta hapen osapainetta, jos rikki/kupari-suhde on alueen alaosassa. Verrattain pieniä hapen osapaineita voidaan käyttää, jos edullinen kuparipitoisuus säilytetään uuttoliuoksessa jonkin toisen menettelyn avulla, esimerkiksi kierrättämällä takaisin pieni osa uuttolietteestä tai jos rikin suhde kupariin on alueen ylärajalla, kuten tässä esimerkissä.

Suositteltava menetelmä kuparipitoisuuden alentamiseen hapettavasta paineuutosta saadussa liuoksessa esiteltävän keksinnön mukaisesti on esitetty esimerkissä 6.

Esimerkki 6

Jauhettua ensisulatetta (M) ja liuoksia (L) olevien näytteiden, jotka olivat kasautuneet useiden uuttojen jälkeen, koostumukset (paino-% ja g/l) olivat vastaavasti seuraavat:

<u>Cu</u>	<u>Ni</u>	<u>Co</u>	<u>Fe</u>	<u>S</u>
M 24,6-28,0	40,9-42,1	4,82-5,44	4,07-5,02	19,1-19,5
L 13,4-40,0	86,0	11,4	0,003	-

Liuoksen pH-arvo oli suurempi kuin 3,2.

Lietteitä, jotka sisälsivät 200 g/l ensisulatetta eri kuparipitoisuuden omaavissa liuoksissa, sekoitettiin voimakkaasti 70°C lämpötilassa puhaltamalla niihin ilmaa nopeudella noin 1 litra minuutissa litraa kohti lietettä. Lietteiden pH-arvo valvottiin jatkuvasti ja siitä otettiin ajoittain näytteitä kiinteään ja nestemäisen faasin analysoimiseksi. Kuparin todettiin saostuvan erittäin helposti ja nikkelin, koboltin ja raudan pitoisuuksien sekä pH-arvon todettiin kasvavan käsittelyn edistyessä. Liuosten rautapitoisuuksien pitämiseksi pieninä annettiin pH:n nousta vähintään arvoon 5 ja edullisesti vähintään arvoon 5,2. Kokeiden tulokset on esitetty taulukossa IV.

Taulukon IV arvot osoittavat, että liuoksen alkuperäisen kuparipitoisuuden kasvaessa arvosta 13,4 g/l arvoon 40,0 g/l, tarvitaan jatkuvasti pitempi aika tarvittavan pH-arvon saavuttamiseksi rautapitoisuuden pitämiseksi edullisella pienellä tasolla. Puhdistettu Ni-Co-liuos sisältää 0,5 - noin 30 mg/l kuparia, joka vastaa suhdetta (Ni+Co):Cu puhtaassa liuoksessa $21 \times 10^4 - 0,46 \times 10^4$, mutta alkuperäisen kuparipitoisuuden ollessa 25 g/l, puhtaan Ni-Co-liuoksen (Ni+Co):Cu-suhde on vielä niinkin suuri kuin $9,3 \times 10^4$ verrattuna arvoon 21×10^4 , jos alkuperäinen kuparipitoisuus oli 13,4 g/l. Täten erittäin laajalla kuparin alkuperäisellä pitoisuusalueella nikkeli-koboltti-uuttoliuoksessa voidaan kupari saostaa helposti käyttämättä mitään ylimääräisiä reagensseja puhtaan nikkeli-koboltti-liuoksen saamiseksi, jossa (Ni+Co):Cu ja (Ni+Co):Fe ovat vastaavasti noin 100 000 ja 50 000.

Taulukko IV

Alkup. Cu-pit. (g/l)	Aika pH- arvoon 5,2 (min.)	Analyysi pH = 5,2								Kiinteät aineet/ensi- sulate (paino-%)
		uuttoliuos (g/l)				Kiinteät aineet (paino-%)				
		Cu	Ni	Co	Fe	Cu	Ni	Co	Fe	
13,4	120	0,0005	93,5	13,3	0,002	31,5	35,2	3,77	4,48	101,3
20,0	150	0,0011	106,9	13,3	0,002	34,6	31,1	3,73	3,83	105,6
25,0	180	0,0013	106,7	14,1	0,002	35,5	28,6	3,30	3,68	108,1
40,0	220	0,029	117,3	15,0	0,003	37,8	22,1	2,87	3,55	120,4

Täten käyttäen keksinnön mukaista hapettavaa paineuuttoa yhdessä kuparin saostuksen kanssa hienojakoisen ensisulatteen avulla voidaan hapettava uutto suorittaa niin, että saadaan verrattain suuren kuparipitoisuuden omaava Ni-Co-liuos kuparisulfaattihydraattiuuttotjäännöksen saamiseksi, jonka Cu:Ni- ja Cu:Co-suhteet ovat parantuneet. Sitten kuparin saostusvaiheen avulla voidaan kupari poistaa pääasiallisesti sallien huomattavan osan nikkelistä ja koboltista uuttautuvan suoraan liuokseen. Taulukko IV osoittaa esimerkiksi, että nikkelin suora uuttautuminen oli 14-36 % ja koboltin 25-33 %.

Tässä esimerkissä saadut tulokset osoittavat myös ensisulatteen kemiallisen koostumuksen muutoksen (Ni+Co):Cu-suhteena kiinteissä aineissa. Tämän suhteen pieneneminen kuparin saostusvaiheessa tarkoittaa, että suoritettaessa paineuutto käyttäen ensisulatetta, joka on johdettu kuparin saostusvaiheen lävitse ja ylläpitäen määrättyä kuparipitoisuutta lopullisessa nikkeli-koboltti-uuttoliuoksessa niin, kiinteiden aineiden vähentyessä edellämainittuun suhteeseen nähden, lopullisen nikkeli-koboltti-uuttoliuoksen (Ni+Co):Cu-suhde on pienempi. Tätten kuparisulfaattihydraattiuuttotjäännöksessä on suuremmat Cu:Ni ja Cu:Co suhteet. Toisin sanoen, kokonaisprosessin selektiivisyys paranee edelleen.

Vaihtoehtoinen tapa kuparin saostamiseksi on ensisulatteen pienemmän määrän käyttö ja kiinteiden aineiden osan palauttaminen kuparin saostuksesta takaisin saostusvaiheeseen ja palauttaen toisen osan kiinteistä aineista hapettavaan uuttovaiheeseen yhdessä ensisulatteen loppuosan kanssa.

Palautettujen kiinteiden aineiden on havaittu aiheuttavan käsiteltävän liuoksen pH-arvon nousun ja siten lyhentävän sitä aikaa, jo-

ka tarvitaan välttämättömän pH-arvon saavuttamiseen liuoksen rautapitoisuuden pitämiseksi pienenä. Tätä vaihtoehtoa voidaan käyttää, jos voidaan sietää hieman suurempia kuparipitoisuuksia puhtaassa Ni-Co-liuoksessa, esimerkiksi arvoon 30-50 mg/l Cu asti ja pienempi rautapitoisuus, esimerkiksi 1 mg/l asti, on suotavaa.

Kuparin ja raudan saostumisnopeutta liuoksesta voidaan suurentaa myös käyttämällä happea tai vetyperoksidia ilman asemasta tai sen lisäksi sekä jotakin pH-arvoa suurentavaa ainetta, kuten bariumin, nikkelin tai kobolttin hydroksidia, joka ei lisää epäpuhtauksia liuokseen.

Puhdistettu Ni-Co-liuos, josta Cu on saostettu jommankumman edelläesitetyn menettelyn avulla, sisältää tavallisesti 100-130 g/l asti nikkeliä ja/tai kobolttia ja merkityksettömän määrän rautaa ja kuparia ja sen pH-arvo on 5-5,5.

Saostetun kuparin palauttaminen hapettavaan paineuuttovaiheeseen aiheuttaa sen, että kaikki ensisulatteen kupari rikastuu kuparisulfaattihydraattijäännökseen yhdessä noin 2-10 %:in kanssa nikkeliä ja/tai kobolttia ensisulatteesta ja kaiken sen sisältämän raudan ja käytännöllisesti katsoen kaiken mahdollisesti läsnäolevan jalometallin kanssa.

Esimerkissä 7 esitetään menetelmiä kuparin selektiiviseksi talteenottamiseksi paineuutosta saadusta jäännöksestä.

Esimerkki 7

Kuparinsaostusvaiheesta saadun ensisulatejäännöksen hapettavasta paineuutosta saadun jäännöksen osuuksia, joiden koostumus (paino-%) oli seuraava:

<u>Cu</u>	<u>Ni</u>	<u>Co</u>	<u>Fe</u>	<u>S</u>
45,2	3,72	0,48	4,62	9,11

uutettiin 50-60°C lämpötilassa ilmakehän paineessa kolmessa liuoksessa: H_2SO_4 , $\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ja $\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Ammoniakkipitoinen liuos sisälsi 83-85 g/l NH_3 ja 156 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ tai 240 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vastaavasti. Liette sisälsi 10-12 % kiinteitä aineita ja uutun kesto ei ylittänyt 2 tuntia. Tulokset on esitetty taulukossa V.

Taulukko V

Uuttoaine	Talteenotto liuokseen				Jäännöksen analyysi			
	paino-%				paino-%			
	Cu	Ni	Co	Fe	Cu	Ni	Co	Fe
H ₂ SO ₄ at	95,3	93,7	85,3	18,7	18,5	2,13	0,46	36,6
pH ~ 2,2								
NH ₃ +(NH ₄) ₃ CO ₃	94,5	86,7	74,0	--	22,5	3,58	0,92	31,3
NH ₃ +(NH ₄) ₂ SO ₄	93,1	88,9	83,4	--	21,8	3,24	0,64	33,5

Taulukko V osoittaa, että 93-95 % kuparista liukeni, jäännöksen ollessa pääasiassa CuS. Pääsyy epätäydelliseen liukenemiseen oli kuparisulfidin epätäydellinen hapettuminen hapettavassa paineuutossa, josta edellä mainittu uuttojäännös saatiin. Hapettumisen ollessa täydellinen kuparin siirtyminen liuokseen olisi vielä suurempi.

Nikkelin ja koboltin kokonaisuuttautumisesta puhtaaseen Ni-Co-liuokseen kuparin saostusvaiheessa ja seuraavassa hapettavassa paineuutossa olivat vastaavasti 93,0 % ja 93,4 %, so. vain 7 % nikkelistä ja 6,6 % koboltista ensisulatteesta ilmoitettiin jääneen paineuuton jäännökseen. Näistä jäännöksen arvoista 86,7 - 93,7 % nikkelistä ja 74 - 85,3 % koboltista otettiin talteen liuoksiin yhdessä kuparin kanssa niin, että lopullinen jäännös sisälsi vain 0,44 - 0,93 % ensisulatteen alkuperäisestä nikkelistä ja vastaavasti 1,7 - 0,97 % ensisulatteen alkuperäisestä koboltista. Kaiken liukenemattoman kuparin, nikkelin ja koboltin talteenottamiseksi voidaan nämä jäännökset ilmakehän paineessa suoritettua uuttoa jälkeen muuttaa ensisulatteeksi, esim. sulattamalla tai muuttamalla edellä esitetyllä tavalla.

Keksinnön suositellussa toteutuksessa kuparisulfaatti-hydraatti-uuttojäännöstä käsitellään valvotussa pH-arvossa kuparin, nikkelin ja/tai koboltin selektiivistä liuottamista varten, kuten esimerkissä 8 esitetään.

Esimerkki 8

Ensisulatteen hapettavasta paineuutosta saadun jäännöksen koostumus painoprosentteina oli seuraava:

Cu	Ni	Co	Fe	S
39,3	5,76	0,77	7,59	8,23

Tämä jäännös lietetettiin veteen neste/kiinteäaine-suhteen ollessa 1,7:1 ja sitä uutettiin 50°C:ssa 1 tunti käytetyllä elektrolyytillä, joka sisälsi 39,5 g/l kuparia, 24,5 g/l nikkeliä ja 144 g/l vapaata rikkihappoa. Käytettyä elektrolyyttiä lisättiin nopeasti, kunnes oli saavutettu pH-arvo 2,2. Hapon otto oli lähes täydellinen noin 20 minuutin kuluttua, minkä jälkeen tarvittiin vain pieniä määriä elektrolyyttiä pH-arvon pitämiseksi halutulla tasolla 2,2. Nesteen erottamisen jälkeen kiinteistä aineista saatiin metallipitoinen liuos, joka sisälsi 96,0 g/l Cu, 25,0 g/l Ni, 1,48 g/l Co ja 0,72 g/l Fe. Kuparin, nikkelin, koboltin ja raudan uuttautumiset jäännöksestä metallipitoiseen liuokseen olivat vastaavasti 98,4 %, 93,9 % ja 3,9 %. Liuenneiden metallien kuluttama rikkihapon kokonaisuhde molaarisesti laskettuna oli 0,66, so. käytännöllisesti stökiometrinen. Jäännös käsittelyn jälkeen oli 13,8 paino-% paineuuton jäännöksestä ja sen koostumus oli seuraava:

<u>Cu</u>	<u>Ni</u>	<u>Co</u>	<u>Fe</u>	<u>S</u>
4,44	2,55	0,23	52,9	3,31

Tämä rautarikas jäännös voidaan palauttaa pyrometallurgiseen käsittelyyn, hävittää tai käsitellä alkuperäisessä ensisulatteessa mahdollisesti olevien jalometallien talteenottamiseksi.

Jos pH-arvon sallitaan laskea pienemmäksi kuin 2,0 edellämainitussa ilmakehän paineessa suoritettussa uutossa, uuttautuu liian paljon rautaa metallipitoiseen liuokseen ilman mitään hyötyä ei-rautametallien suhteen, ja edullisesti pH-arvo pidetään vähintään 2,2. Toisaalta pH-arvon täytyy olla pienempi kuin 2,8 ja edullisesti pienempi kuin 2,5, muutoin ei-rautametallien liukeneminen on hidasta ja epätäydellistä.

Metallipitoisen liuoksen raudan määrää voidaan vähentää esimerkiksi jotta varmistettaisiin suuri virtatiheys seuraavassa vaiheessa, jossa kupari otetaan talteen liuoksesta elektrolyyttisesti, lisäämällä pieniä määriä paineuuton jäännöstä pH-arvon nostamiseksi alueelle 2,5-2,8.

Keksinnön mukainen menetelmä on erikoisen edullinen käsiteltäessä nikkeli-koboltti-kupari-rauta-ensisulatteita. Konvertoitaessa näitä metalleja sisältäviä malmeja ensisulatteiksi, hieman rautaa täytyy sisältyä ensisulatteeseen koboltin ja muiden arvokkaiden metallien

häviöiden pienentämiseksi kuonassa. Tähän mennessä 3 % olevan rautapitoisuuden on katsottu olevan optimiarvo, vaikkakin suurempi rautapitoisuus ensisulatteessa parantaisi koboltin uuttautumista malmista; koboltin lisämäärä ei kuitenkaan korvaa ylimääräisen raudan poistamiskustannuksia ensisulatteen myöhemmässä puhdistuksessa.

Esiteltävän keksinnön mukainen menetelmä sallii raudan poistamisen taloudellisesti myöhemmässä vaiheessa niin, että huomattavasti suurempi rautapitoisuus voidaan sallia ensisulatteessa ja siten kobolttihäviöt rautasilikaattikuonaan voivat olla merkittävästi pienemmät. Yleensä ensisulatteita, jotka sisältävät niinkin paljon kuin 10-15 % rautaa tai jopa enemmän, voidaan käsitellä esiteltävän keksinnön mukaisesti, sallien suuremman koboltin uuttautumisen ilman liiallisia raudanpoistokustannuksia ei-rautametalleja erotettaessa ja puhdistettaessa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kuparin, nikkelin ja koboltin talteenottamiseksi malmin ensisulatteesta, joka sulate sisältää kuparia ja rikkipitoisia materiaaleja yhdessä nikkelin tai koboltin tai näiden molempien kanssa sekä mahdollisesti rautaa, johon menetelmään kuuluu hienoksi jauhetun ensisulatteen vesilietteen hapettava paineuutto vapaalla hapella, t u n n e t t u siitä, että lietteen kokonaisrikkipitoisuus vastaa molaarisesti lietteessä olevaa nikkeliä ja kobolttia sekä lisäksi 35-70 prosenttia lietteessä olevasta kuparista ja että liete sisältää vähintään 0,5 g/l kuparia vesifaasiin liuotettuna;

hapettava paineuutto suoritetaan yksivaiheisena jatkuvana uut-
tona lämpötilassa 110-130°C hapen osapaineen ollessa vähintään 0,25 MPa kunnes oleellisesti kaikki lietteen sulfidirikki on muuttunut sulfaattimuotoon pitämällä lietteen pH alussa arvossa, joka on pienempi kuin 5, ja antamalla sen laskea loppuarvoon, joka on alueella 3-4; uuttoliuos, joka sisältää suurimman osan nikkelistä ja koboltista erotetaan kuparisulfaattihydraattiuuttojäännöksestä, joka sisältää suurimman osan kuparista ja oleellisesti kaiken raudan; ja

nikkeli ja koboltti otetaan talteen uuttoliuoksesta ja kupari otetaan talteen uuttojäännöksestä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapen osapaine hapettavassa paineuutossa on 0,5-1,5 MPa.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuparipitoisuus lietteen vesifaasissa on 1-5 g/l.

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että osa syöttösulatteesta käytetään uuttoliuoksen käsittelyyn poistamaan kupari uuttoliuoksesta ja yhdistetään sitten lietteeseen.

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ei-rautametallit liuotetaan uuttojäännöksestä käsittelemällä sitä happamalla kuparia sisältävällä liuoksella, kupari otetaan syntyneestä liuoksesta talteen elektrolyyttisesti, ja elektrolyysistä saatu käytetty elektrolyytti yhdistetään lietteeseen, johon kohdistetaan hapettava uutto, lietteen rikki- ja kuparipitoisuuksien säätämiseksi.

Patentkrav

1. Förfarande för utvinning av koppar, nickel och kobolt ur skärsten, vilken innehåller koppar och svavelhaltigt material tillsammans med nickel eller kobolt eller båda, samt eventuellt järn, i vilken metod ingår en oxiderande extraktion under tryck av en vattenuppslamning av den finmalda skärstenen med fritt syre, k ä n n e t e c k n a t därav, att uppslamningens totala svavelinnehåll på molbasis motsvarar nickeln och kobolten i uppslamningen samt dessutom 35-70 procent av kopparn i uppslamningen, och att uppslamningen innehåller åtminstone 0,5 g/l koppar, löst i vattenfasen;

den oxiderande extraktionen under tryck utförs som en kontinuerlig extraktion i ett steg vid en temperatur av 110-130°C, varvid syrets deltryck är åtminstone 0,25 MPa, tills väsentligen allt sulfidsvavel i uppslamningen omvandlats i sulfatform genom att upprätthålla uppslamningens pH i början vid ett värde, vilket är mindre än 5, och låta det sjunka till ett slutgiltigt värde, vilket är inom området 3-4; luten, som innehåller den största delen av nickeln och kobolten separeras från kopparsulfathydratlutresten, vilken innehåller den största delen av kopparn och väsentligen allt järnet; och

nickel och kobolt utvinns ur luten och koppar utvinns ur lutresten.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att syrets deltryck i den oxiderande extraktionen under tryck är 0,5-1,5 MPa.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att kopparhalten i vattenfasen av uppslamningen är 1-5 g/l.

4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att en del av inmatningsskärstenen används för behandling av luten för avlägsnande av koppar från luten och förenas sedan med luten.

5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att icke-järnmetaller separeras från luten genom behandling av denna med en sur lösning innehållande kop-

par, koppar utvinns elektrolytiskt ur den bildande lösningen, och den vid elektrolysen erhållna, använda elektolyten förenas med luten, vilken utsätts för en oxiderande extraktion, för reglering av uppslamningens svavel- och kopparhalter.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 1426/73 (C 22 B 23/04).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 56 701 (C 22 B 3/00), 50 716 (C 22 B 3/00), 44 960 (C 22 b 23/04).

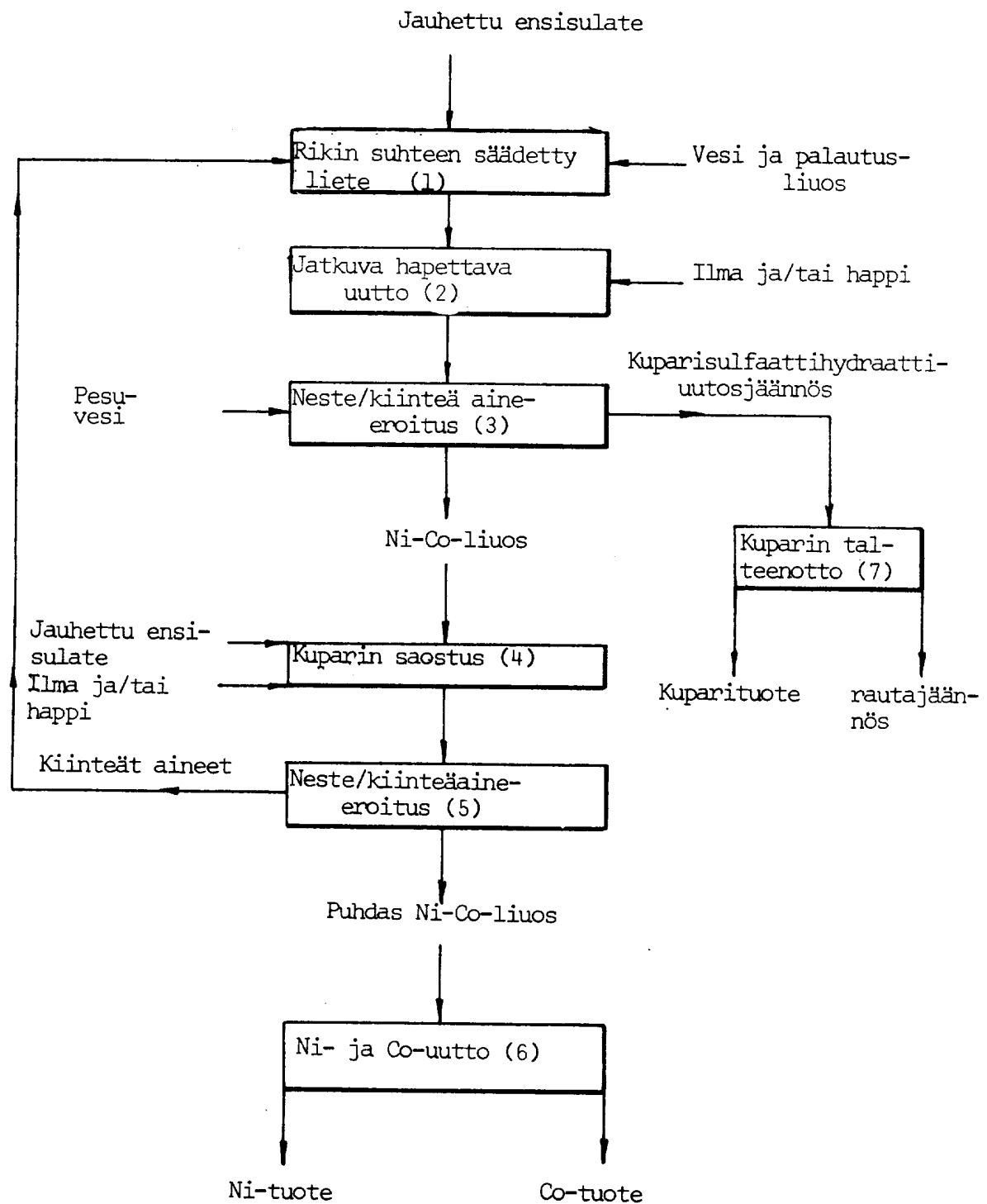


Fig.1.

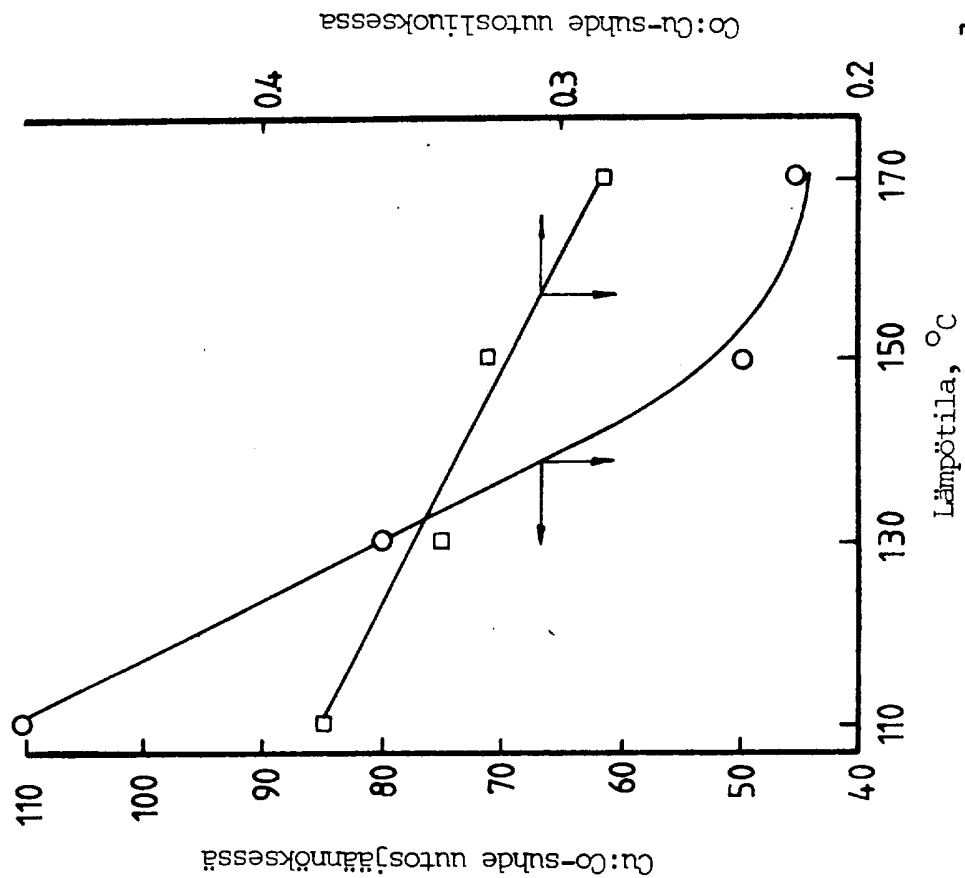


Fig. 3.

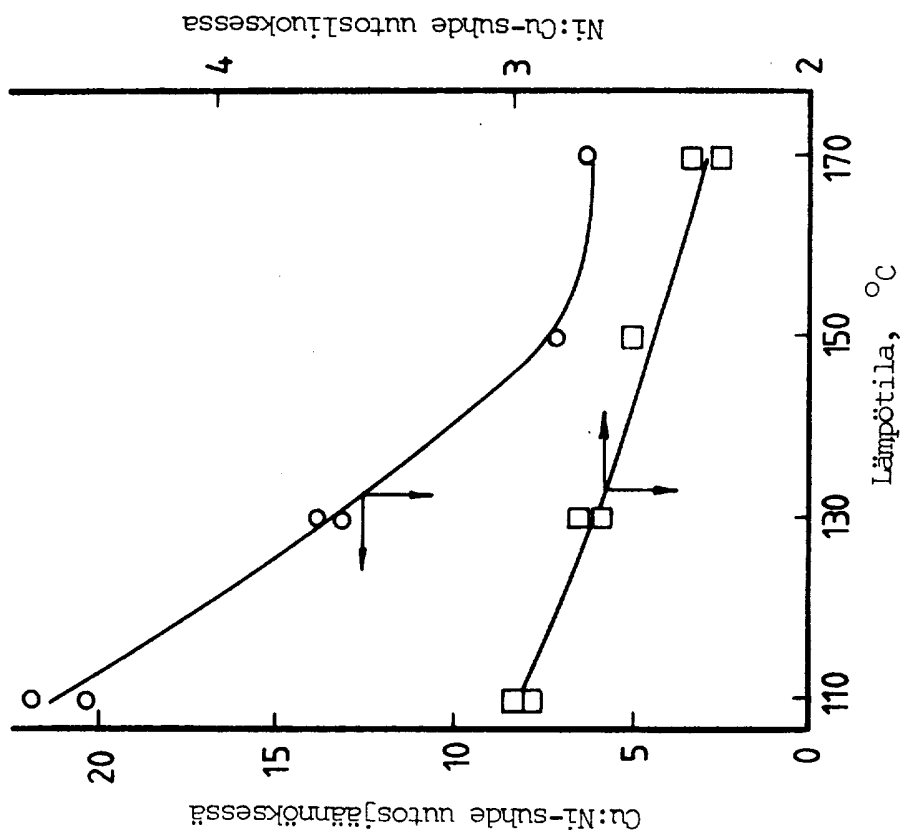


Fig. 2.