

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlekningsskrift nr. 126790

Int. Cl. C 01 g 1/02 Kl. 12n-1/02

Patentsøknad nr. 4729/69 Inngitt 29.11.1969

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 4.6.1970

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 26.3.1973

Prioritet begjært fra: 3.12.1968 Tyskland,
nr. P 18 12 332

Norddeutsche Affinerie,
Alsterterrasse 2, 2000 Hamburg 36,
Tyskland.

Oppfinner: Elmar Kniprath, Bethesdastr. 25b,
2 Hamburg 28, Tyskland.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Fremgangsmåte til utfelling av vanadium, mangan,
jern, kobolt eller nikkel fra deres oppløsninger.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte til utfelling av vanadium, mangan, jern, kobolt eller nikkel fra deres oppløsninger i form av deres hydroksyder, oksydhydrater eller oksyder med høyere valens, ved oksydasjon av de oppløste metaller i et pH-område som ligger mellom utfellings-pH av metallhydroksydet, -oksydhydratet henholdsvis oksydet med lavere valens og utfellings-pH av metallhydroksydet, oksydhydratet henholdsvis oksydet med høyere valens. Slike fremgangsmåter har bl.a. teknisk betydning i hydrometallurgien, f.eks. til rensning av nikkellut som erholdes ved den elektrolytiske kobberraffinering eller ved speis-oppslutning, for det i luten oppløste jern, mangan, kobolt og/eller andre metaller.

Kfr. kl. 40a-3/00

126790

Hittil var det bare mulig å utføre oksydasjonen med O_2 henholdsvis luft i svak surt medium når det gjaldt jern, mens Mn og Co bare kunne utfelles med meget sterke oksydasjonsmidler, f.eks. med Cl_2 . Oppfinnelsen har som formål å eliminere denne ulempe og dessuten å aksellerere utfellingen av metaller fra slike eller lignende lut henholdsvis oppløsninger.

Dette formål oppnås i henhold til oppfinnelsen ved hjelp av en fremgangsmåte til utfelling av vanadium, mangan, jern, kobolt eller nikkel fra deres oppløsninger i form av deres hydroksyder, oksydhydrater eller oksyder med høyere valens, f.eks. for lutrensning i hydrometallurgien, ved oksydasjon i et pH-område som ligger mellom utfellings-pH av metallhydroksydet, -oksydhydratet henholdsvis oksydet med lavere valens og utfellings-pH av metallhydroksydet, -oksydhydratet eller oksydet med høyere valens, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at man i oppløsningen av tilsvarende metallsalt innfører oksygen eller en oksygenholdig gass f.eks. luft under samtidig tilsetning av et eller flere av følgende reduksjonsmidler, svoveldioksyd, en svoveldioksydholdig gass eller en sulfitt-henholdsvis hydrogensulfittoppløsning, idet reduksjonsmidlet tilsettes i forhold til forbruket i oppløsningen, slik at det ikke oppstår noe stort overskudd av reduksjonsmidlet.

Særlig når det gjelder utfelling av ikke-jernmetaller er det overraskende at man i dette tilfelle kan oppnå en utfelling ved oksydasjon ved hjelp av oksygen eller oksygenholdig gass i surt medium. Ved den tilsvarende utfelling av jern fra slike oppløsninger, som også er mulig uten tilsetning av ett av de nevnte reduksjonsmidler, oppnår man ved tilsetning av reduksjonsmidlet ifølge oppfinnelsen en vesentlig aksellerasjon av reaksjonen. Det er i alle tilfeller viktig at det aldri under reaksjonen skal eksistere et stort overskudd av reduksjonsmidlet. Det er dette som menes med angivelsen at reduksjonsmidlet skal tilsettes i forhold til forbruket. Reduksjonsmidlet kan herved tilsettes kontinuerlig eller bare trinnvis dersom man holder det midlertidige overskudd av reduksjonsmidlet innenfor slike grenser at det ikke oppstår en reduksjon av de allerede utfelte metallforbindelser med høyere valens.

Særlig når det gjelder behandling av sterkere konsentrerte oppløsninger ved hjelp av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, er det hensiktsmessig å fjerne det utfelte produkt kontinuerlig fra oppløsningen.

En fordelaktig økning av reaksjonshastigheten kan oppnås ved at man gjennomfører reaksjonen ved temperaturer over romtemperatur, f.eks. ved ca. 50°C.

Dessuten kan reaksjonen aksellereres ved intensiv omrøring av oppløsningen under utfellingsprosessen.

Det samme gjelder innføring av en som oksydasjonsmiddel tjenende gass, f.eks. luft, i meget findelt form. Herved er det meget fordelaktig å bruke f.eks. en gassinnlednings-omrører. Det er derved mulig å utføre fremgangsmåten kontinuerlig.

Avhengig av konsentrasjonen av oppløsningen og av arten av metallet som skal utfelles oppnår man optimale fremgangsmåtebetingelser hvis man holder bestemte pH-verdier innenfor det sure område. Når det gjelder utfelling av mangan og kobolt er det f.eks. fordelaktig å holde en pH-verdi av ca. 5.

Innstilling av pH-verdien i den sure oppløsning skjer fordelaktig ved tilsetning av alkali- eller jordalkalihydroksyd, -karbonat og/eller -bikarbonat. Oppfinnelsen illustreres eksempelvis ved hjelp av følgende utførelseseksempler.

Utførelseseksempler.

Eksempel 1.

I en oppløsning av 2 g Mn (som sulfat) i 1 liter vann innledes under omrøring ved 50°C O₂ (25 liter/time) og SO₂ (1 liter/time). pH-verdien ble innstilt på 5,0 ved tilsetning av natronlut. Etter ca. 2 timer ble Mn utfelt kvantitativt som mangandioksydhydrat.

Eksempel 2.

Til en oppløsning av 25 g Mn (som sulfat) i 1 liter vann ble langsomt tilsatt ved 50°C en natriumsulfittoppløsning (ca. 125 g Na₂SO₃/liter) under samtidig innføring av O₂ (25 liter/time). pH-verdien ble innstilt på 5,0 ved tilsetning av natronlut, og det utfelte mangandioksydhydrat ble kontinuerlig fjernet fra oppløsningen, idet man lot oppslemmingen løpe i kretsløp over et filter. Etter 4 timer var alt mangan utfelt.

Eksempel 3.

Gjennom 500 liter av en Ni-lut (80 g Ni/liter, 100 mg Mn/liter) ble under omrøring luft innledet ved 50°C (14 cm³/time) og SO₂ (38 liter/time). pH-verdien ble innstilt ved tilsetning av en krittoppeslemming på 5,0. Etter ca. 2 timer var alt mangan utfelt.

Eksempel 4.

Under ellers de samme betingelser som i eksempel 3 ble

126790

luft innledet ved hjelp av en hurtigløpende gassinnledningsrør. Alt manganet var utfelt allerede i løpet av 5 minutter. Denne gjennomføringsmåte av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen egner seg særlig for en kontinuerlig prosess.

Eksempel 5.

I en oppløsning av 5 g Co (som sulfat) i 1 liter vann ble ved 50°C under omrøring innledet O₂ (25 liter/time) og SO₂ (2,4 liter/time). pH-verdien ble innstilt ved tilsetning av natronlut på 5,0. Etter 2½ time var hele innholdet utfelt som CoOOH.

Eksempel 6.

a) Gjennom en oppløsning av 5 g Fe som FeSO₄ i 1 liter vann ble det ved værelsestemperatur og pH 4,2 ført oksygen. pH-verdien ble holdt konstant med NaOH på 4,2. Etter 10 timer var det utfelt 80% av det oppløste jern som Fe₂O₃ . aq.

b) Forsøk a) ble gjentatt, idet det ble tilsatt 6,2 g Na₂SO₃ oppløst i 50 ml vann dråpevis. I løpet av 1 time var det utfelt 4,45 g Fe som Fe₂O₃ . aq.

c) Forsøk b) ble gjentatt idet det ble tilsatt 6,2 g Na₂SO₃ i to porsjoner: I første rekke ble det tildryppet 3,1 g Na₂SO₃ i løpet av en time. Deretter var oppløsningens innhold av Fe²⁺-ioner sunket til 2,7 g/l. Det ble omrørt 1 time under gjennomføring av O₂, hvilket ikke forårsaket noen tydelig nedgang av oppløsningens Fe²⁺-innhold. Deretter ble det resterende 3,1 g Na₂SO₃ tildryppet i løpet av 1 time, hvorved Fe²⁺-innholdet i oppløsningen sank til 0,8 g/l.

d) Forsøk a) ble gjentatt idet det på en gang ble tilsatt 6,2 g Na₂SO₃ til Fe²⁺-oppløsningen. Det kunne ikke iakttas noen Fe²⁺-oksydasjon, da Na₂SO₃ her bare virket som reduksjonsmiddel.

Dette eksempel viser samtidig arbeidet ved temperaturer under 50°C og at reduksjonsmidlet er å tilsette etter forbruksgraden.

Eksempel 7.

For fagmannen er det kjent at for oksydasjon av Ni²⁺ er det nødvendig med meget sterke oksydasjonsmidler. Allikevel er det forsøkt å utfelle Ni²⁺ ved tilsetning av O₂ og SO₂ som høyereverdig hydroksyd. Utfellingen ved en pH-verdi mellom utfellingsområdet for det lavereverdig og det høyereverdig oksydhidrat vanskelig gjøres ved nikkel ved at dette pH-intervall er spesielt snevert (slutt-pH for Ni (III)-hydroksyduutfelling ca. 6,2, begynnelses-pH for Ni(OH)₂-utfelling ca. 7,0 - 7,5).

Det ble behandlet en oppløsning av 1 g Ni som NiSO_4 i 1 liter vann ved 50°C og pH 6,6 med luft under samtidig langsom tilsetning av SO_2 -gass. Utfellingsmiddel var NaOH-oppløsning. Etter 1 time hadde det dannet seg ca. 500 mg av en sort utfelling som inneholdt nikkelet med en oksydasjonsgrad som tilsvarte et oksyd $\text{NiO}_{1,48}$.

Eksempel 8.

En oppløsning med 80 g/l Ni, 1 g/l Fe, 100 mg/l Mn, 1 g/l Co ble gassbehandlet i en hurtigløpende gassbehandlingsomrører ved ca. 50°C med luft ($14 \text{ m}^3/\text{time}$) og SO_2 ($38 \text{ l}/\text{time}$). pH-verdien ble i første rekke ved tilsetning av en krittoppeslemning holdt ved ca. 5. Etter 15 minutter var Fe og Mn utfelt som oksydhidrater. Det ble frafiltrert og filtratet viderebehandlet som ovenfor. Som nøytraliseringsmiddel ble det nå anvendt kalkmelk. Etter ca. 1 time var alt kobolt utfelt som CoOOH og kunne adskilles ved filtrering.

Vil man utfelle Fe og Mn adskilt, så kan man f.eks. i første rekke, bare innføre luft uten SO_2 . Herved oksyderes ikke Mn og Co..

Eksempel 9.

1 liter vanadin(IV)-oppløsning med 2,8 g/liter V ble gassbehandlet ved 50°C under omrøring ved ca. $39 \text{ l O}_2/\text{time}$ og ca. $5 \text{ l SO}_2/\text{time}$. pH-verdien ble derved ved tilsetning av fortynnet natronlut holdt ved 3,0. Allerede etter kort tid, viser det seg en farvning av oppløsningen fra blått mot mørkegrønt. Ved titrering med KMnO_4 ble reaksjonsforløpet fulgt. Det fremkom følgende verdier:

Tid (min.)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
g/l V(IV)	2,8	2,05	1,4	1,1	0,85	0,7	0,6	0,5	0,45

Ved oppvarming og omrøring av den dannede vanadin(V)-oppløsning kunne V_2O_5 . aq utknikkes.

Et parallellforsøk uten tilsetning av SO_2 under ellers like betingelser ga ingen oksydasjon av vanadin(IV).

Overnevnte resultater står tydelig i motsetning til eksempel V ifølge US-patent nr. 3.305.322. Sammenligner man imidlertid eksempel V med de forutgående eksempler I til IV, så viser det seg at i eksempel V ble det arbeidet med en pH-verdi på ca. 1,5, maksimalt på 2,0, da eksempel V ikke ellers ville vært et ekte

126790

6

blindforsøk.

Det ble dessuten også gjennomført et forsøk ved pH 1,5 uten nærvær av Fe-ioner under ellers like betingelser. Under disse betingelser lar faktisk vanadium(IV)-oppløsningen seg ikke oksydere.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte til utfelling av vanadium, mangan, jern, kobolt og nikkel fra deres oppløsninger i form av deres hydroksyder, oksydhydrater eller oksyder med høyere valens, f.eks. for lutrensning i hydrometallurgien, ved oksydasjon i et pH-område som ligger mellom utfellings-pH av metallhydroksydet, -oksydhydratet henholdsvis -oksydet med lavere valens og utfellings-pH av metallhydroksydet, -oksydhydratet henholdsvis -oksydet med høyere valens, k a r a k t e r i s e r t ved at man i oppløsningen av tilsvarende metallsalt innfører O_2 eller en O_2 -holdig gass, f.eks. luft, under samtidig tilsetning av et eller flere av følgende reduksjonsmidler, svoveldioksyd, en svoveldioksydholdig gass eller en sulfitt- henholdsvis hydrogensulfitt-oppløsning, idet reduksjonsmidlet tilsettes i forhold til forbruket i oppløsningen, slik at det ikke oppstår noe stort overskudd av reduksjonsmidlet.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at man for å øke reaksjonshastigheten arbeider ved ca. $50^{\circ}C$.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1-2, k a r a k t e r i s e r t ved at man for utfelling av Mn og Co fortrinnsvis arbeider ved en pH på 5.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 3305322