



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 144154

**[C] (45) PATENT MEDDELT
1. JULI 1981**

(51) Int. Cl.³ C 22 B 3/00, C 01 G 1/00

(21) Patentsøknad nr. 761118
(22) Inngitt 31.03.76
(23) Løpedag 31.03.76

(41) Alment tilgjengelig fra 05.10.76
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 23.03.81
(30) Prioritet begjært 02.04.75, Canada, nr. 223650, 223652

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til utvinning av jern og/eller nikkel og/eller kobolt fra en sulfatoppløsning.

(71)(73) Søker/Patenthaver INCO LIMITED,
Toronto-Dominion Centre,
Toronto, Ontario,
Canada.

(72) Oppfinner CHARLES EDWARD O'NEILL, Mississauga, Ontario,
JOHN STUART WARNER, Oakville, Ontario,
WILLIAM EDWARD JONES, Oakville, Ontario,
ROTHOU ALAN HALL, Mississauga, Ontario,
KOHUR NAGARAJA SUBRAMANIAN, Mississauga, Ontario,
Canada.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr. 2151261 (75-108), 2433458
(23-200), 2959465 (23-117), 3375066
(23-122)

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til utvinning av jern og/eller nikkel og/eller kobolt fra en sulfatoppløsning, hvor oppløsningen behandles med magnesiumhydroksyd for utfelling av metallet eller metallene som hydroksyd, det utfelte hydroksyd skilles fra den resulterende magnesiumholdige oppløsning, og den magnesiumholdige oppløsning behandles med kalk for utfelling av magnesium som hydroksyd, og fremgangsmåten er karakterisert ved at behandlingen med kalk utføres ved en temperatur $T^{\circ}\text{C}$, som er minst 60°C , i et tidsrom på t minutter, hvor:

$$t \geq 15, \quad \text{når} \quad T \geq 90^{\circ}\text{C},$$

$$\text{og } t \geq 15 + \frac{3}{2} (90 - T), \text{ når } 60^{\circ}\text{C} \leq T \leq 90^{\circ}\text{C}$$

idet oppløsningen under prosessen underkastes lavenergi-agitering, hvorved det dannes et fint bunnfall av magnesiumhydroksyd og et grovt bunnfall av gips, og at det blandede bunnfall skilles i en fin fraksjon bestående hovedsakelig av magnesiumhydroksyd, og en grov fraksjon bestående hovedsakelig av gips, ved hjelp av en fysikalsk prosess basert på forskjell i partikkelstørrelse. Foretrukne utførelsesformer er presisert i krav 2 og 3.

Ved et stort antall hydrometallurgiske ekstraksjonsprosesser er det behov for å gjenvinne metaller fra sulfatoppløsninger. Et vanlig eksempel er utluting av oppslemninger av mineraler med svovelsyre, hvoretter det er nødvendig å gjenvinne de utlutede metaller. En bekvem fremgangsmåte innebærer tilsetning av alkali til oppløsningene, hvormed man utfeller en basisk forbindelse (typisk hydroksydet eller karbonatet) av metallet. Nøytraliseringen kan foretas slik at mer enn ett metall utfelles samtidig, eller en regulert nøytralisering kan anvendes for selektiv utvinning av et metall. Metaller som kan gjenvinnes på denne måte, er f.eks.: jern, kobolt, nikkel, kobber, mangan, magnesium, krom, aluminium, beryllium, kadmium, indium, titan og sink.

Vanlig praksis ved nøytraliseringen av slike sulfatoppløsninger for utfelling av metaller innebærer bruk av baser, typisk natriumhydroksyd eller natriumkarbonat, som selv danner oppløselige sulfater. På denne måte vil det utfelte metall ikke bli forurensset med faste sulfater som dannes ved nøytralisering av basen. Når imidlertid den løsning fra hvilken metaller er blitt

fjernet, resirkuleres i en slik prosess, vil oppløsningen anrikes på natriumsulfat, og det er nødvendig å fjerne natriumsulfat periodisk og bli kvitt dette.

Som kjent kan sulfatoppløsninger nøytraliseres ved hjelp av kalsiumbase, dvs. kalk eller kalkstein, og da slike baser er billige, vil denne metode være meget ønskelig. En ytterligere fordel med en slik nøytralisering er at den ikke medfører anrikning av sulfat i væsken. Den industrielle anvendelse av denne metode hemmes imidlertid av problemer som skyldes den gips som utfelles sammen med det ønskede basiske bunnfall av det metall som skal utvinnes. Det er nødvendig å separere gipsen fra det ønskede basiske bunnfall og å gjøre dette før ytterligere behandling, eksempelvis pyrometallurgisk, av det basiske bunnfall. Dette kommer av at det forholdvis store volum av bunnfallet skaper håndteringsproblemer, gipsen inneholder vann som øker brenselforbruket ved den pyrometallurgiske behandling, og kalsium og svovel er i regelen uønskede forurensninger i det endelige produkt. Kostnadene med et tilleggstrinn for fraskillelse av gipsen fra det ønskede bunnfall kan bli betydelige i forhold til den økonomiske gevinst som skyldes bruken av den forholdsvis billige base. Av denne grunn har utfellingen av et metall fra sulfatoppløsninger ved hjelp av en kalsiumbase vært forsvarelig bare for begrensede kommersielle anvendelser. En slik anvendelse forekommer ved prosesser hvor blandingen av utfelte materialer underkastes en utluting, hvorved det verdifulle metall skilles fra gipsen. Det er også blitt foreslått, jfr. japansk patent nr. 49-119 897, å skille blandinger av metallhydroksyder og gips erholdt ved nøytralisering av vandige oppløsninger inneholdende metallsulfater ved hjelp av flotasjon. Et annet anvendelsesområde er vasking av avløpsmaterialer, hvor gipsutfelling ikke forårsaker problemer da det primære formål er rensing av oppløsningen og ikke utvinning av metall.

Fra U.S. patent nr. 2 433 458 er det kjent en to-trinns prosess hvor jern utfelles fra oppløsning ved hjelp av magnesiumhydroksyd, og magnesium deretter utfelles med kalk. Det fremheves imidlertid i patentskriftets spalte 5, linjer 12-13 og linjer 45-47 at den magnesiumholdige oppløsning må fortynnes slik at man unngår sam-utfelling av kalsiumsulfat (gips). I motsetning hertil utfeller man ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen med hensikt både magnesiumhydroksyd og gips, men under

slike regulerte betingelser at de to materialer vil ha forskjellig partikkelstørrelse og derfor godt lar seg skille ved fysiske midler.

Fra U.S. patent nr. 3 375 066 er det kjent å sam-utfelle jernhydroksyd og gips ved hjelp av kalk. Det antydes ikke at separasjonsmetoden skulle være fordelaktig for magnesiumhydroksyd og gips. Fra U.S. patent nr. 2 959 456 og nr. 2 151 261 er det forøvrig kjent å utfelle tungmetaller ved hjelp av kalk.

En av de viktigste fordeler ved den foreliggende oppfinnelse er at den besværlige samutfelling av ønskede metaller og gips, som tidligere har forårsaket problemer, unngås. Den foreliggende fremgangsmåte tar særlig sikte på utvinning av metaller fra en væske som inneholder i det minste et av metallene jern, nikkel og kobolt i form av sulfat, og hvor alle biproduktene er re-sirkulerbare og hvor man unngår en sam-utfelling av det eller de metaller som skal utvinnes, og gips, slik at det ikke blir nødvendig å skille gips fra de utfelte tungmetallhydroksyder. Dette oppnås ved anvendelse av magnesiumhydroksyd som et intermediært nøytraliseringsmiddel for utfelling av tungmetallhydroksydene, og ved anvendelse av kalk for regenerering av magnesiumhydroksydet og dannelse av gips, som således er tilgjengelig for kalsinering til kalk (for ytterligere utfelling av magnesiumhydroksyd) og gassformige svoveloksyder (for fremstilling av svovelsyre for anvendelse i utlutningstrinnet). Foruten at fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er teknisk og industrielt attraktiv, oppnås den fordel at den ikke forårsaker forurensning, da samtlige biprodukter kan anvendes på ny.

Uttrykket "lavenergi-agitering" betyr i det foreliggende en agitering som er tilstrekkelig kraftig til å sikre intim kontakt og reaksjon mellom oppløsningen og tilsatt kalk, men som ikke innebærer en så høy skjærkraft at det bevirkes kimdannelse på et større antall steder og fragmentering av de voksende gipskrystaller, hvorved oppnåelse av den ønskede store gipspartikkelstørrelse hindres. Agiteringsenergien avhenger selvsagt av den agiteringsmetode som anvendes. Ved anvendelse av mekanisk agitering vil energien således være en funksjon av utformningen, rotasjonshastigheten og plasseringen av vingene eller skovlene, såvel som av utformningen og plasseringen av eventuelle ledeplater i utfellingsbeholderen. Om gode resultater skal oppnås

ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, er det i alminnelighet nødvendig at agiteringen er slik at den tilfører oppslemningen en energi som ikke overstiger 3 (og som fortrinnsvis er langt lavere, eksempelvis av størrelsesorden 0,2) kilowatt pr. kubikkmeter (kW/m^3) oppslemning. Luftagitering er en hensiktsmessig måte til å oppnå god blanding uten å gi høy skjærkraft, og p.g.a. det lave energiforbruk er denne agiteringsmåte den som i regelen foretrekkes.

Det er vesentlig at alle kriteriene vedrørende reaksjonstemperatur, reaksjonens varighet (dvs. oppholdstiden) og agiteringsgraden overholdes for oppnåelse av det ønskede, lett separerbare blandede bunnfall. Mens nøytralisering kan oppnås i løpet av 15 minutter eller mer ved 90°C , er det således påkrevet med en holdetid på minst 1 time ved 60°C .

Kalken kan tilsettes som sådan, eksempelvis som pulver som vil passere gjennom en 325 mesh Tyler-sikt (TSS) (0,043 mm åpninger). Fortrinnsvis blir imidlertid kalken tilført i form av en oppslemning av kalsiumhydroksyd. Veksten av store gipskrystaller fremmes av nærvær av gips i oppløsningen. Tilførsel av slike kimkrystaller fra begynnelsen av er ikke påkrevet eller vesentlig, da krystallisasjonen kan forløpe på basis av selv-dannende kim, men det er blitt funnet å være fordelaktig å tilføre gips-kim i begynnelsen. Når utfellingen utføres kontinuerlig, vil kim selvsagt foreligge i oppløsningen under stasjonære forhold.

Hvilken som helst av de forskjellige kjente metoder til separering av faste stoffer av forskjellige partikkelstørrelser, så som bruk av hydrosykloner, slemming (elutriering) eller siktning kan anvendes til å skille magnesiumhydroksydet fra gipsen. Det oppnås stort sett rektangulære gipspartikler med dimensjoner på henholdsvis 30 μm og 500 μm (bredde og lengde).

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan særlig fordelaktig anvendes for utvinning av jern, nikkel og kobolt fra sulfatoppløsninger erholdt ved utlutning av lateritiske malmer eller konsentrater, som i alminnelighet inneholder disse metaller samt magnesium, med svovelsyre.

Fortrinnsvis blir den gips som fraskilles fra magnesiumhydroksydet, varmebehandlet for gjenvinning av kalk, som anvendes for utfelling av magnesiumhydroksyd fra ytterligere mengder av den magnesiumholdige oppløsning fra hvilken tungmetallhydroksyd er blitt utfelt og fjernet, samt svovelsure gasser

for fremstilling av svovelsyre.

Ifølge en foretrukken utførelsesform av den foreliggende fremgangsmåte blir i det minste en del av det magnesiumhydroksyd som utvinnes, anvendt til behandling av frisk sulfatoppløsning.

Utfellingen av magnesiumhydroksyd utføres fortrinnsvis ved kontinuerlig tilsetning av magnesiumsulfatoppløsningen og en oppslemning av kalkmaterialet til et fellekar, idet de relative mengder av oppløsning og kalkoppslemning reguleres ved måling av pH-verdien i fellekaret, hvilken pH-verdi fortrinnsvis holdes mellom 9 og 10.

Behandling av en lateritisk malm ved utlutning med svovelsyre fulgt av utfelling av tungmetallhydroksyder på den ovenfor beskrevne måte fører til utvinning av de ønskede metaller i malmen i form av hydroksyder som ikke er vesentlig forurensset med utfelt gips. Metallene kan, om det ønskes, på kjent måte utvinnes individuelt ved at magnesiumhydroksydtilsetningen reguleres slik at oppløsningens pH suksessivt heves til passende verdier for separat utfelling av metallene.

Regenereringen av magnesiumhydroksydet ved hjelp av den relativt billige kalk reduserer behovet for tilførsel av magnesiumhydroksyd utenfra. Når fremgangsmåten i følge oppfinnelsen utføres i forbindelse med materiale med høyt magnesiuminnhold, kan mengden av magnesiumhydroksyd som dannes ved nøytraliseringen med kalk, bli langt større enn hva som trengs for resirkulering for utfelling av de ønskede metaller. Dette overskudd av magnesiumhydroksyd som ikke inneholder betydelige mengder av tungmetaller, kan omformes til et salgbart biprodukt.

Ved kalsinering av den produserte gips reduseres materialkostnadene, idet både den kalk som anvendes i prosessen, og de svovelsure gasser (oksyder av svovel) hvorav utlutingssyre gjenvinnes, regenereres. Totalprosessen utgjør således en bekvem og økonomisk hydrometallurgisk fremgangsmåte til behandling av slike magnesiumholdige malmer.

En foretrukken arbeidsmåte ved utførelsen av denne utførelsesform av oppfinnelsen skal nå beskrives under henvisning til tegningen, som viser et flytskjema for en prosess til behandling av en lateritisk malm.

En lateritisk malm 1, som typisk kan være en hydratisert nikkel-jern-magnesium-silikat-malm som inneholder ca. 3% nikkel,

13% jern og 24% magnesiumoksyd, utlutes med svovelsyre 2 ved en temperatur på ca. 150°C under sitt naturlige trykk, hvorved jern, nikkel og magnesium går i oppløsning som sulfater. Oppslemningen 3 som erholdes ved utlutingen, underkastes motstrøms-dekantering for fraskillelse av det faste residuum 4, som hovedsakelig består av silika, fra utlutingsløsningen 5.

Utlutingsløsningen 5 blir så luftet og behandlet med en magnesiumhydroksyd-oppslemning 6, hvorved pH-verdien heves til ca. 4 og jernet utfelles fra løsningen som jern(III)hydroksyd 7, som separeres fra løsningen ved filtrering. Etter fjerningen av jernet nøytraliseres løsningen 8 ytterligere ved tilsetning av en magnesiumhydroksyd-oppslemning 9, hvorved pH-verdien heves til 8,0 og nikkel utfelles som et hydroksyd 10, som frafiltreres fra løsningen 11, som inneholder hovedsakelig bare magnesiumsulfat.

Den magnesium-holdige løsning 11 behandles nå med en kalkoppslemning 12 for utfelling av magnesiumhydroksyd. Dette felletrinn utføres ved tilsetning av tilstrekkelig kalkoppslemning til å heve løsningens pH til 9,5, idet løsningen holdes ved 80°C og omrøres langsomt (det tilføres ved omrøringen en energi på 0,2 kW/m³ løsning) i 1 time. Ved nøytralisering på denne måte erholdes en oppslemning 13 i hvilken de faste stoffer består av magnesiumhydroksyd med liten partikkelstørrelse og gips med stor partikkelstørrelse.

Oppslemningen 13 våtsiktes nå på en 325 mesh (TSS) sikt, hvorved det erholdes en fin fraksjon som inneholder ca. 97 vekt-% av det magnesium som er til stede i de faste stoffer, men bare 9 vekt-% av kalsiumet i de faste stoffer. Denne fine fraksjon 14 resirkuleres delvis som oppslemninger 6 og 9 og anvendes til utfelling av henholdsvis jern og nikkel. Resten av oppslemningen 14 uttas ved 15 som et salgbart biprodukt.

Fraksjonen 16 (+325 mesh) fra sikteprosessen inneholder over 90 vekt-% av den gips som foreligger i de siktede faste stoffer, og bare 3 vekt-% av magnesiumet i de faste stoffer. Denne fraksjon behandles i en kalsineringsovn ved ca. 1200°C under svakt reduserende betingelser, hvorved gipsen omdannes til kalsiumoksyd, som deretter leskes og resirkuleres som oppslemningen 12 til magnesiumhydroksyd-utfellingstrinnet. Avgassene 17 som dannes under kalsineringen, vaskes med vann og omdannes katalytisk til svovelsyre 2 til bruk ved utluting av nye mengder malm.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåte til utvinning av jern og/eller nikkel og/eller kobolt fra en sulfatoppløsning, hvor oppløsningen behandles med magnesiumhydroksyd for utfelling av metallet eller metallene som hydroksyd, det utfelte hydroksyd skilles fra den resulterende magnesiumholdige oppløsning, og den magnesiumholdige oppløsning behandles med kalk for utfelling av magnesium som hydroksyd, k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingen med kalk utføres ved en temperatur $T^{\circ}\text{C}$, som er minst 60°C , i et tidsrom på t minutter, hvor:

$$t \geq 15, \quad \text{når} \quad T \geq 90^{\circ}\text{C},$$

$$\text{og } t \geq 15 + \frac{3}{2} (90 - T), \text{ når } 60^{\circ}\text{C} \leq T \leq 90^{\circ}\text{C}$$

idet oppløsningen under prosessen underkastes lavenergi-agitering, hvorved det dannes et fint bunnfall av magnesiumhydroksyd og et grovt bunnfall av gips, og at det blandede bunnfall skilles i en fin fraksjon bestående hovedsakelig av magnesiumhydroksyd, og en grov fraksjon bestående hovedsakelig av gips, ved hjelp av en fysikalsk prosess basert på forskjell i partikkelstørrelse.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at i det minste en del av det magnesiumhydroksyd som utvinnes, anvendes til behandling av frisk sulfatoppløsning.

3. Fremgangsmåte ifølge et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at gips som er skilt fra magnesiumhydroksydet, varmebehandles for regenerering av kalk, som anvendes for utfelling av magnesiumhydroksyd fra ytterligere mengder av den magnesiumholdige oppløsning, samt svovelsure gasser for fremstilling av svovelsyre.

144154

