



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132645

(51) Int. Cl.² C 22 B 3/00

(21) Patentsøknad nr. 2617/72
(22) Inngitt 21.07.72
(23) Løpedag 21.07.72

(41) Alment tilgjengelig fra 24.01.73
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 01.09.75

(30) Prioritet begjært 23.07.71, 21.01.72, Sør-Afrika, nr. 71/4905, 72/0398

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for separering av metaller i kobolt-kobber-jernlegeringer eller -matter.

(71)(73) Søker/Patenthaver NCHANGA CONSOLIDATED COPPER MINES LIMITED,
74 Independence Avenue, Lusaka,
Republikken Zambia.

(72) Oppfinner TUMILTY, James Anthony,
MIHALOP, Paul Bradley,
Kitwe, Republikken Zambia.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Young: Cobalt. Its Chemistry, Metallurgy and Uses,
New York 1960, side 38, 39.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for separering av metaller i kobolt-kobber-jernlegeringer eller -matter.

Som et mellomliggende trinn ved produksjon av kobolt har det vært vanlig praksis, eksempelvis i Zaire og Zambia, å produsere en kobolt-kobber-jernlegering. Disse legeringer er blitt fremstilt ved reduksjon av slagg og malmer med et høyt innhold av koboltoksyd og konsentrater i elektriske ovner. Vanligvis inneholder slike legeringer 30-40% kobolt, 15-30% kobber, 20-40% jern, samt små mengder av Ni, Zn, S, C og Si. Legeringer eller blandinger av legeringer som i det vesentlige inneholder kobolt, kobber og jern, kan også erholdes ved behandling av skrapmetaller. Kobolt-kobberslagg kan også behandles med svovelholdige materialer for å gi kobolt-kobber-jernsulfidmatter. Slike matter kan også erholdes ved smeltning av sulfidflotasjonskonsentrater.

Pyrometallurgisk separasjon av kobolt-kobber-jern byr på betydelige vanskeligheter. Selv om jern-kobber og kobolt-kobber kan skilles effektivt ved selektiv oksydasjon i smeltet tilstand, har forsøk på å separere kobolt-jern ved denne metode vanligvis resultert i store tap av kobolt i den jernrike slagg.

Legeringene som tidligere ble fremstilt i Zaire og Zambia, ble behandlet med hydrometallurgiske metoder. Den granulerte legering ble først behandlet i varm svovelsyre under reduserende betingelser. Kobolt og jern ble oppløst, og kobbermetallet ble tilbake i et residuum som ble fjernet. Oppløsningen ble derefter behandlet med natriumhypokloritt for å oksydere toverdig jern til treverdig jern, hvorefter kalsiumoksyd ble tilsatt for å utfelle basiske jern (III)-sulfater og jern (III)-hydroksyder. Faststoffene ble filtrert fra, og en oppløsning inneholdende meget lite kobber og jern ble erholdt. Ulempene ved denne prosess er det høye syreforbruk pr. enhet kobolt og anvendelse av oksyderende midler og nøytraliserende midler, spesi-

elt ved høye jern/koboltforhold i legeringen. Direkte elektroutvinning av kobolt fra en slik oppløsning kompliseres ved kloridinnholdet hvilket forårsaket utvikling av klor ved anoden.

Andre metoder beskrevet i litteraturen (U.S. Patent 3264099) og "Mining Engineering", 1965, sidene 64-68, for behandling av kobolt-kobber-jernlegeringer eller -matter er en oksydativ utlutning ved høye temperaturer i autoklaver. Ved denne metode kan kobolt og kobber bringes i oppløsning mens mesteparten av jernet forblir som et residuum av uoppløselige oksyder. Ved behandling av legeringer eller matter med høyt kobberinnhold forårsaker fjernelse av kobber fra utlutningsoppløsningen betydelige problemer. Hvis kobber fjernes ved jernsementering, må koboltoppløsningen behandles i et ytterligere jernrensningstrinn. Kobberfjernelse ved oppløsningsmiddel-ekstraksjon eller H_2S -utfelling krever nøytralisering av den dannede syre og vil i de fleste tilfeller være kostbart.

En hensikt med foreliggende oppfinnelse er å fremskaffe en metode med et relativt lavt forbruk av syre og andre bestanddeler.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte for separering av metaller i kobolt-kobber-jernlegeringer eller -matter, hvor legeringen eller matten utlutes med svovelsyre i fravær av oksygen for å oppløse kobolt og jern og utlutningsoppløsningen skilles fra de gjenværende faststoffer som omfatter uoppløst kobber, og fremgangsmåten er særpreget ved at jernforbindelsene i den fraskilte utlutningsoppløsning utfelles ved oksydasjon av utlutningsoppløsningen med en oksygenholdig gass ved en temperatur på $80-200^{\circ}C$ og et trykk på 5-20 atmosfærer.

Det gjenværende faststoff kan behandles for utvinning av kobber. Utfellingen er en kilde for jern, og oppløsningen kan behandles for utvinning av kobolt etter en passende rensning.

I henhold til oppfinnelsen kan den gjenværende oppløsning resirkuleres til utlutningstrinnet, mens en del av denne fra tid til annen trekkes av for utvinning av kobolt når et tilstrekkelig høyt koboltinnhold er nådd.

I henhold til en foretrukken utførelsesform av den foreliggende fremgangsmåte utføres oksydasjonen av den fraskilte oppløsning i to trinn. I det første trinn oksyderes toverdig jern til treverdig jern ved en relativt lav temperatur og høyt trykk, og i det andre trinn hydrolyseres jern (III)-sulfatet til jern (III)-oksyd og

syre ved høyere temperatur og lavere trykk. Temperaturen i det første trinn er i en viss grad avhengig av jern- og syreinnholdet i beskikningen, men den er normalt i området 80-140°C. Fortrinnsvis er trykket av den oksygenholdige gass 10-20 atmosfærer. I et slikt tilfelle er oksydasjonen meget rask med 97% omdannelse til jern (III) ved en reaksjonstid på mindre enn 15 min. Fullstendig omdannelse til jern (III)-tilstand nødvendiggjør forlenget reaksjonstid og oppnås helst ved anvendelse av forskjellige oksyderende bestanddeler, enten i det første eller andre trinn eller under separasjonen av den gjenværende oppløsning. En forbindelse som er meget egnet for dette formål, er en kobolt (III)-forbindelse som gir kobolt(III)-ioner som er meget ustabile under sure betingelser og derved oksyderer det gjenværende jern (II) øyeblikkelig og stökiometrisk når de tilsettes.

Hastigheten og graden av hydrolyse er temperaturavhengig og fremmes ved anvendelse av den høyest praktisk mulige temperatur. Oppløseligheten av treverdig jern er 4 - 5 g/l ved 200°C, som er den normale arbeidstemperatur i det andre trinn, og avtar hvis temperaturen heves over 200°C. Det er foretrukket å bibeholde oksydasystrykket på ca. 5 atmosfærer i det andre trinn for å forhindre reduksjon av treverdig jern til toverdig jern.

De to trinn kan passende utføres i to separate autoklaver. Operasjonen av disse autoklaver er avhengig av syre- og jerninnholdet i beskikningen til den første autoklav. For å fremme en rask og fullstendig hydrolyse til jern (III)-oksyd er det nødvendig å sikre seg mot at en bestemt konsentrasjon av fritt sulfat overstiges. Andelen av kobolt som utfelles sammen med jernet, er ekstremt lav.

Koboltinnholdet i den resirkulerende oppløsning holdes over et forhåndsbestemt minimum. Det er overraskende, i det minst når legeringer utlutes, at koboltinnholdet i den innkommende oppløsning påvirker hastigheten med hvilken kobolt i legeringene oppløses. Således ble i et forsök med en bestemt reaksjonstid hvor det opprinnelige koboltinnhold var null, kun 59,9% av kobolten i legeringen opplöst. Da imidlertid det opprinnelige koboltinnhold var 110 g/l, ble 91,1% av kobolten opplöst ved den samme reaksjonstid.

Væske/faststoffseparasjonen kan utføres ved bunnsetting, filtrering eller andre vanlig anvendte metoder. Ved en foretrukken metode føres først slammet fra autoklaven til en fortykker. Overløpet fra fortykkeren returneres til utlutningstrinnet, mens underløpet føres til et filtreringstrinn før eller etter nøytralisering av den

132645

4

frie syre. Filtreringen av jernoksyd-jernsulfatresiduomet kan forbedres meget hvis slammet nøytraliseres med kalsiumoksyd for filtrering, fordi kalsiumsulfat som dannes under nøytraliseringen virker som et filterhjelpemiddel. Jernoksyd/jernsulfatutfellingen oppløses i en viss grad i den sure oppløsning fra autoklaven, og det er derfor viktig at faststoffet skilles fra den sure oppløsning i løpet av relativt kort tid.

Prosentandelen av oppløsningen fra autoklaven som blir resirkulert til utlutningstrinnet, kan varieres for å oppnå det ønskede koboltinnhold i oppløsningen som trekkes av.

Legeringen eller matten kan i tillegg til hovedbestanddelene kobolt, kobber, jern og svovel også inneholde små mengder av andre elementer, som Ag, Au, Pt, Ni, Zn, Cr, Al, Si, C og As. De følgende av disse elementer vil i det vesentlige forbli i utlutningsresiduomet: Ag, Au, Pt, Si, C og As. De følgende elementer vil utfelles i autoklaven eller utfelles ved nøytralisering av den avtrukkede oppløsning til en pH på ca. 5,5: Cr og Al. Elementene Ni og Zn vil i det vesentlige bli tilbake i oppløsningen sammen med kobolt.

Oppfinnelsen blir ytterligere forklart i de følgende eksempler.

Eksempel 1

En 60 g prøve av en legering erholdt ved reduksjonssmelting av en kobberkonverterslagg ble knust til å gå gjennom en 20 mesh sikt. Legeringen inneholdt 17% kobolt, 18% kobber, 61% jern, 1,5% S og mindre enn 1% av andre metaller. Legeringen ble utlutet med svovelsyre ved 90°C i et omrørt kar med påsatt lokk for å hindre tilgang av luft. De følgende resultater ble oppnådd:

Tid timer	Konsentrasjon av oppløsning				% Metall i oppløst legering		
	H ₂ SO ₄ g/l	Kobolt g/l	Jern g/l	Kobber mg/l	Kobolt	Jern	Kobber
0	84	60	10	0	0	0	0
1	14	68,8	41,5	6	82	86	< 0,1
4	8	69,5	44,5	6	93	95	< 0,1

Eksempel 2

En matte erholdt ved smelting av et koboltflotasjonskonsentrat inneholdende 10,6% Co, 10,2% Cu, 48% Fe og 28% S ble malt til å gå gjennom en 100 mesh sikt. Matten ble utlutet med svovelsyre i et omrørt kar ved 90°C. Syrestyrken ble holdt på ca. 10 g/l gjennom hele forsøket ved tilsetning av konsentrert syre. De følgende resultater ble erholdt:

Tid min.	% Kobolt oppløst	% Jern oppløst	% Kobber oppløst
0	0	0	0
20	95	94	<0,01
60	98	98	<0,01

Eksempel 3

En utlutningsoppløsning fremstilt som vist i eksempel 1 og inneholdende 69,5 g/l kobolt, 77,5 g/l jern og 8 g/l svovelsyre ble behandlet i 60 min. i en laboratorieautoklav ved 180°C og hvor partialtrykket av oksygen var 4 atm. Slammet i autoklaven ble fjernet etter 60 min. reaksjonstid og fortynnet til det opprinnelige volum. En liten mengde flokkuleringsmiddel ble tilsatt, og suspensjonen fikk stå i en målesylinder i 20 min. En klar oppløsning kunne helles av og inneholdt 9 g/l jern og 56 g/l svovelsyre. Det bunnfelte slam ble filtrert og tørrstoffet vasket omhyggelig med vann. Tørrstoffet ble analysert til å inneholde 57% jern og 0,22% kobolt. Et röntgen-diffraksjonsdiagram viste at hovedbestanddelen i residuumet var Fe_2O_3 .

Et flytskjema for separasjonsprosessen i henhold til en foretrukken utførelsesform av oppfinnelsen er vist i den vedlagte tegning. Det antas at flytskjemaet er selvforklarende i lys av det som tidligere er sagt og derfor ikke trenger noen ytterligere belysning.

132645

6

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for separering av metaller i kobolt-kobber-jernlegeringer eller -matter, hvor legeringen eller matten utlutes med svovelsyre i fravær av oksygen for å oppløse kobolt og jern, og utlutningsoppløsningen skilles fra de gjenstående faststoffer som omfatter uoppløst kobber, k a r a k t e r i s e r t v e d at jernforbindelsene i den fraskilte utlutningsoppløsning utfelles ved oksydasjon av utlutningsoppløsningen med en oksygenholdig gass ved en temperatur på 80-200°C og et trykk på 5-20 atm.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den fraskilte utlutningsoppløsning oksyderes ved at
 - (a) toverdige jernioner oksyderes til treverdige jernioner ved en temperatur på 80-140°C og et trykk på 10-20 atm, hvorefter
 - (b) det treverdige jernsulfat hydrolyseres til treverdige jernoksyd og svovelsyre ved en temperatur på ca. 200°C og et trykk på ca. 5 atm.

132645

