

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 116564

Int. Cl. C 22 b 61/00 Kl. 40a-61/00
C 22 b 11/04 40a-11/04

Patentsøknad nr. 161.101 Inngitt 31.XII 1965

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 14.IV 1969

Prioritet begjært fra: 7.I-65 Canada,
nr. 920.259

The International Nickel Company of Canada, Limited,
Copper Cliff, Ontario, Canada.

Oppfinnere: Alexander Illis, 16 Cobalt Street, Copper Cliff,
Ontario, Bernardus Jacobus Brandt, 235 Riverside Drive,
Thompson, Manitoba, og Alan Manson, 237 Ninth Avenue,
Lively, Ontario, Canada.

Fullmektig: Mag. scient. Per Aubert, Karl Johansgt. 25, Oslo 1.

Frengangsmåte til utvinning av osmium.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til konsen-
trasjon og/eller utvinning av osmium fra osmiumholdige materialer.

Mange malmtyper som består av de udle metallene kobolt, kopper,
jern og nikkel inneholder varierende mengder edle metaller, f.eks.
platina, palladium, iridium, rhodium, rutenium, gull og sølv. Osmium
forekommer sammen med disse edle metaller og kan være tilstede i mengder
på mindre enn 1% av det totale innhold av edelt metall. I sjeldne
tilfeller er det økonomisk berettiget å utvinne det uedle metall på
grunn av tilstedeværelsen av de edle metallene. De edle metallene er
vanligvis biprodukter fra raffinering av udelte metall. Konsentrasjonene
av de edle metallene deriblant av osmium i mange malmer inneholdende
uedle metaller, er faktisk så små at tilveiebringelsen av adskilte
trinn for deres utvinning er økonomisk uberettiget inntil de edle

metallene blir konsentrert underveis til konsentrasjon av de uedle metallene. Selv når innholdet av edelt metall i residuet som resulterer fra raffineringstrinnene av det uedle metallet, har nådd nivåer på 1-5%, må f.eks. residuet videre konsentreres for å utvinne de edle metallene, men ved dette punkt blir det økonomisk fordelaktig å tilveiebringe adskilte utvinningstrinn.

En mengde forsøk har vært foretatt for videre å konsentrere og/eller gjenvinne de edle metallene som forefinnes i residuene fra raffineringsprosesser av uedelt metall. En fremgangsmåte er å smelte resten med bly og kupellasjonsbehandle den resulterende blylegeringen for å oppnå en høyt beriket legering med edle metaller. En annen fremgangsmåte er å utsette residuet for en oksyderende røsting og deretter oppløse de uedle metallene i svovelsyre. En ytterligere fremgangsmåte er å oppslutte residuet med en kokende oppløsning av svovelsyre og mangandioksyd. Det har også vært forsøkt å utsette residuet for en sulfaterende røsting ved temperaturer på 371° og 427°C , deretter oppslutte de resulterende oppløselige uedle metallsulfater, slik at det blir igjen en anriket eller konsentrert rest av edle metaller. Alle disse fremgangsmåtene har den ulempen at det oppstår store tap av osmium. I noen tilfeller var man faktisk ikke klar over tilstedeværelsen av osmium i residuene på grunn av at de benyttede raffineringsprosessene resulterte i et fullstendig tap av osmium og osmium-innholdet i den opprinnelige malmen var så lavt at det var praktisk talt upåviselig i denne.

Det ville være ønskelig å redusere osmiumtapene ved konsentrasjonen av de materialene som inneholder edle metaller og å tilveiebringe en større utvinning av osmium fra materialer som inneholder edle metaller.

Det er nå oppdaget at tap av osmium som forefinnes i rester fra raffineringsprosesser av uedle metaller, kan gjøres meget små ved en riktig regulering av betingelsene som anvendes i videre konsentrering og anriking av det edle metallinnhold i en rest av uedelt metall.

I store trekk har foreliggende oppfinnelse til hensikt å behandle materialer som inneholder en liten mengde av et edelt metall og en stor mengde av minst ett uedelt metall fra den gruppen som består av jern, kopper, nikkel, kobolt, for å konsentrere innholdet av det edle metall ved å sulfatere materialet med en til tre ganger dets vekt av konsentrert svovelsyre ved en temperatur under ca. 260°C og deretter oppslutte det sulfaterte materialet for å fjerne uedelt metall så som jern, kopper, nikkel og kobolt. Residuet, som er meget rikt på edle

metaller, blir deretter behandlet på en hydrometallurgisk måte for å isolere og utvinne osmium og andre edle metaller.

Betingelsene ved den sulfaterende røsting er meget viktig. Osmium reagerer med oksygen slik at det dannes osmiumtetroksyd som er flyktig ved temperaturer så lave som 129°C . Den sulfaterende røsting må derfor kontrolleres for at ikke vesentlige mengder av osmiumtetroksyd forflyktiges mens de uedle metallene oppløses. Det er ifølge oppfinnelsen funnet at ved temperaturer under ca. 260°C , men fortrinnsvis over ca. 149°C , er betingelsene tilstrekkelig oksyderende til å sulfatere uedle metaller som f.eks. kopper, nikkel, jern og kobolt med konsentrert svovelsyre, på samme tid er imidlertid disse betingelsene tilstrekkelig reduserende til å hindre dannelse av flyktig osmiumtetroksyd.

Etter den sulfaterende røsting oppsluttes materialet med vann for å fjerne uedle metallsulfater deriblant sulfater av jern, kopper, nikkel og kobolt. Disse restene blir dernest behandlet for å gjenvinne osmium. Således kan osmiumtetroksyd forflyktiges og deretter oppsamles i en alkalisk oppløsning. Den resulterende oppløsning behandles deretter for å bunnfelle en reduserbar osmiumforbindelse så som hydratisert osmiumdioksyd. Metallisk osmium dannes ved å reagere den reduserbare osmiumforbindelsen med hydrogen ved forhøyede temperaturer over 260°C .

Ved utførelsen av oppfinnelsen blir, et osmiumholdig materiale, f.eks. et anodeslam inneholdende opp til ca. 2.5% edle metaller deriblant opp til ca. 0.02% osmium, idet resten er uedle metaller, nemlig nikkel, kopper, jern og kobolt, opp til 20% svovel og mindre mengder av andre urenheter som f.eks. selen, varmet opp sammen med konsentrert svovelsyre ved temperaturer under 260°C for å sulfatere de uedle metallene. Det sulfaterte materiale oppsluttes med vann for å oppløse de oppløseliggjorte uedle metallene. Sulfaterings- og oppslutningsstrinnene gjentas inntil innholdet av uedelt metall er redusert til et akseptabelt nivå. Når det f.eks. arbeides med sekundært nikkelanodeslam fra elektroraffineringen av Sudbury-malm, gjentas sulfaterings- og oppslutningstrinnene inntil innholdet av nikkel og kopper hver har blitt senket til under ca. 1%. Reduksjon av de uedle metallene til disse nivåene krever hovedsakelig at sulfaterings- og oppslutningsstrinnene gjentas tre til fem ganger.

Før å utvinne osmium som finnes i residuet kan residuet kalsineres i luft eller oksygenanriket luft ved ca. $815-982^{\circ}\text{C}$ for å for-

flyktige osmium som tetroksyd og eventuelt svovel som dioksyd og selen som dioksyd og for å gi et residuum av edelt metall som er utarmet med hensyn til osmium, hvilket residuum behandles ved hjelp av konvensjonelle fremgangsmåter for å gjenvinne de enkelte edle metaller. De avledede gassene renses med tilstrekkelig alkalisk oppløsning, som f.eks. en vandig oppløsning av natriumhydroksyd eller kaliumhydroksyd, for å oppsamle osmium fra disse gassene. Den osmiumholdige alkaliske oppløsningen behandles for å utskille og utvinne osmium og eventuelt selen ved å surgjøre oppløsningen med svovelsyre og ved tilsetning av et oksydasjonsmiddel som f.eks. hydrogenperoksyd, kaliumpermanganat osv. Den sure oppløsningen kokes for å forflyktige osmiumtetroksyd som absorberes i en alkalisk oppløsning inneholdende en organisk reduserende forbindelse, som f.eks. metylalkohol, etylalkohol, maursyre ets., og eventuelt selen gjenvinnes fra den sure oppløsningen på kjent måte. Den osmiumholdige absorberende oppløsning nøytraliseres med svovelsyre og kokes forsiktig for å bunnfelle hydrert osmiumdioksyd som filtreres av, vaskes, tørkes og oppvarmes til en temperatur som er høyere enn ca. 260°C , f.eks. ca. 538°C , i en hydrogenatmosfære for å gi vesentlig rent metallisk osmium.

Det sulfaterte og oppsluttede residuet kan alternativt behandles ved å oppslemme resten, for således å danne en oppslemming som har et innhold av faste stoffer på 10 til 30 vektprosent, med en vandig oppløsning av en sterk alkali som f.eks. natriumhydroksyd, kaliumhydroksyd, osv., inneholdende ca. to ganger så mange vektdeler alkali som faste stoffer. Oppslemmingen oppvarmes til en temperatur på ca. 149 til 260°C mens det innføres luft eller oksygenberiket luft som har et totaltrykk på 28 til 70 kg/cm^2 manometertrykk for å oppløse osmium og eventuelt svovel, selen og arsen og for å gi et residuum inneholdende de andre edle metallene. Når reaksjonen er ferdig, filtreres oppslemmingen og filtratet behandles med hydrogen ved ca. 65° til 121°C og under superatmosfæriske trykk opp til ca. 35 kg/cm^2 manometertrykk for å bunnfelle osmium og eventuelt andre metaller i platinagruppen som ble oppløst under trykkoppslutningstrinnet. Den alkaliske-oppsluttede oppslemmingen blir alternativt ikke filtrert, men behandles med hydrogen ved en temperatur på ca. 65°C til 121°C ved et trykk opp til ca. 35 kg/cm^2 manometertrykk for å bunnfelle osmium og eventuelle andre platinametaller som ble oppløst under trykkoppslutningstrinnet, idet eventuelt svovel, selen og arsen blir tilbake i oppløsningen. I hvert tilfelle blir de faste stoffene fra hydrogenbehandlingen filtrert, vasket og behandlet for den slutlige separering og raffinering av os-

mium og beslektede metaller. Osmium utvinnes ved kalsinering av den hydrogenbehandlede resten i luft eller oksygenberiket luft ved en temperatur på ca. 815 til 982°C for å forflyktige osmium som tetroksyd sammen med eventuelle restmengder av selen. De avledede gassene renses med en vandig alkalisk oppløsning inneholdende en organisk reduserende forbindelse for å oppsamle osmium som er forflyktiget. Den absorberende oppløsning nøytraliseres med fortynnet svovelsyre og kokes forsiktig for å bunnfelle hydratisert osmiumdioksyd. Det hydratiserte osmiumdioksyd reduseres til metallisk osmium som beskrevet ovenfor ved hjelp av hydrogenreduksjon over ca. 260°C.

Som et videre alternativ kan den sulfaterte og oppsluttede resten oppvarmes i en hydrogenatmosfære ved en temperatur på ca. 538 til 982°C for å forflyktige svovel og selen, men ikke osmium. Resten avkjøles og behandles med kongevann for å tilveiebringe en osmiumanriket rest. Resten fra kongevannoppløsningen smeltes sammen med natriumperoksyd. Det smeltede materiale oppsluttes med vann og den resulterende oppløsning surgjøres med svovelsyre. Osmiumtetroksyd destilleres av ved tilsetning av hydrogenperoksyd og oppvarming. Osmiumtetroksydet kan videre renses ved å føre det gjennom en fortynnet oppløsning av perklorisyre og deretter oppsamle osmiumtetroksydet i en alkalisk oppløsning inneholdende en organisk reduserende forbindelse og vann. Denne oppløsningen nøytraliseres forsiktig og kokes varsomt for således å gi et findelt sort bunnfall av hydratisert osmiumdioksyd. Osmiumdioksydet utvinnes og reduseres til metallisk osmium i en reduserende atmosfære ved forhøyede temperaturer.

Når det oppsamles osmiumtetroksyd som er forflyktiget fra en rest i en renseoppløsning fra hvilken osmium senere vil forflyktiges på nytt og oppsamles i en andre oppsamlingsoppløsning, er den alkaliske oppløsningen en vandig oppløsning inneholdende tilstrekkelig natriumhydroksyd, kaliumhydroksyd eller andre sterke baser for å oppsamle osmiumtetroksydet, f.eks. i det minste såpass mye alkali som skal til for å forbinde seg med osmium til å danne et vannoppløselig osmat. Mengden av oksydasjonsmiddel som f.eks. hydrogenperoksyd, kaliumpermanganat etc., som tilsettes til den alkaliske oppløsningen er ikke avgjørende og bare tilstrekkelige mengder til å fremme osmiumtetroksyddannelsen ved koking er nødvendig. Den oppsamlende oppløsning fra hvilken hydratisert osmiumdioksyd bunnfelles, er en vandig alkalisk oppløsning som inneholder tilstrekkelig alkali for å sikre oppsamling av osmiumtetroksyd som et vannoppløselig osmat og en tilstrekkelig mengde av en organisk reduserende forbindelse som f.eks. metylalkohol, maur-

116564

syre etc., for å sikre bunnfelling av hydratisert osmiumdioksyd ved oppvarming.

For å gi fagmannen en bedre forståelse av oppfinnelsen, gis det følgende illustrerende eksempler:

Eksempel 1

Et tusen deler anodeslam, som ved analyse viste seg å inneholde 0.011% osmium og ca. 2.5% andre edle metaller, idet resten var vesentlig uedelt metall fra gruppen bestående av nikkel og kopper, ble sulfatert ved en temperatur på ikke mer enn 260°C fulgt av vannoppslutning av de uedle metallene inntil det oppnådde et lavt kopper- og nikkelnivå. På dette punkt besto resten av 100 vektdeler og analyser viste 0.111% osmium som representerte alt det osmium som var tilstede i utgangsmaterialet. Kalsinering ved en temperatur på ca. 954°C resulterte i en forflyktigelse av 88% av det osmium som var oppsamlet i en renseoppløsning av natriumhydroksyd. Det resterende slammet inneholde 12% osmium. Natriumhydroksyduppløsningen ble deretter surgjort med svovelsyre, behandlet med hydrogenperoksyd og osmiumet ble deretter destillert av i form av flyktig tetroksyd. Dampene ble ført gjennom en lås inneholdende en vandig oppløsning av hydrogenperoksyd (2 vektprosent H_2O_2) og slutlig absorbert i en oppløsning inneholdende 10 deler natriumhydroksyd, 10 deler alkohol og resten vann. Denne oppløsningen ble nøytralisert med svovelsyre og osmium ble bunnfelt i form av hydratisert dioksyd. Bunnfallet ble filtrert av, tørket og behandlet med hydrogen ved 538°C og ga 0.086 deler metallisk osmium som hadde større renhet enn 98%.

Eksempel 2

Et tusen vektdeler anodeslam som ialt vesentlig hadde den sammensetningen som det materialet som er beskrevet i eksempel 1, ble sulfatert ved 232°C fulgt av vannoppslutning av de uedle metallene inntil det ble oppnådd et lavt kopper- og nikkelnivå. Det var nødvendig med tre sulfateringer og vannoppslutninger. På dette utgjorde resten 100 vektdeler og ga ved analyse 0.111% osmium som representerte alt det osmium som var tilstede i utgangsmaterialet. Disse 100 vektdelene sulfatert materiale ble oppsluttet under trykk med 200 vektdeler av 10% natriumhydroksyd i 2 timer ved en temperatur på 232°C og et trykk på 35 kg/cm² manometertrykk oksygen. Oppslemmingen ble filtrert og oppløsningen behandlet med hydrogen ved 104°C og et trykk på 24.5 kg/cm² manometertrykk hydrogen i en time. Filtring ga et bunnfall på 7.99 vektdeler som ved analyse viste seg å inneholde 1.39% osmium som representerte alt det osmium som var tilstede i utgangsmaterialet. Kalsi-

nering av denne resten i luft ved 927°C , resulterte i forflyktigelse av 95% osmium, som ble oppsamlet i en oppløsning inneholdende 10 deler natriumhydroksyd, 10 deler metylalkohol og vann utgjorde materialbalansen. Forsiktig nøytralisering av denne oppløsningen med svovelsyre fulgt av varsom koking, ga et bunnfall bestående av findelt sort hydratisert osmiumdioksyd. Dette ble filtrert av, vasket, tørket og varmet i hydrogen ved 538°C og ga 0.10 vektdeler metallisk osmium som hadde en renhet høyere enn 98%.

Eksempel 3

Et tusen vektdeler anodeslam som i alt vesentlig hadde den samme sammensetning som beskrevet i eksempel 1, ble sulfatert og oppsluttet med vann inntil det ble oppnådd et lavt kopper- og nikkelnivå. Det ble utført tre sulfateringer ved en temperatur på 232°C fulgt av vannoppslutning av de uedle metallene. Ved dette punkt utgjorde resten 100 vektdeler og ga ved analyse 0.111% osmium som representerte alt det osmium som var tilstede i utgangsmaterialet. 50 vektdeler av det sulfaterte slammene ble oppsluttet under trykk med 50 vektdeler natriumhydroksyd og 300 vektdeler vann i 2 timer ved 232°C og et trykk på 35 kg/cm^2 manometertrykk oksygen. Etter oppslutningen under trykk, ble apparaturen avkjølt til 93°C , trykket ble redusert til atmosfæretrykk og oksygen ble erstattet med hydrogen ved 24.5 kg/cm^2 manometertrykk i 1 time. Ved avkjøling og filtrering ble det oppnådd en rest som utgjorde 32.3 vektdeler og som ved analyse viste seg å inneholde 0.172% osmium som representerte alt det osmium som var tilstede i utgangsmaterialet. Kalsinering av denne resten i luft ved 927°C resulterte i en forflyktigelse av over 99% av osmiumet, som ble oppsamlet i en oppløsning inneholdende 10 vektdeler natriumhydroksyd, 10 vektdeler metylalkohol og resten vann. Forsiktig nøytralisering av denne oppløsningen fulgt av varsom koking ga et bunnfall bestående av hydratisert osmiumdioksyd. Dette ble filtrert av, vasket, tørket og redusert i en strøm av hydrogen ved 538°C og ga 0.05 vektdeler metallisk osmium med en renhet som var høyere enn 98%.

Eksempel 4

Et tusen vektdeler anodeslam, som inneholdt 0.015% osmium og ca. 2.5% andre edle metaller, idet det resterende i alt vesentlig var uedelt metall fra den gruppen som består av nikkel og kopper, ble sulfatert ved 232°C og oppsluttet med vann for å fjerne oppløste uedle metaller. Dette ble utført fire ganger for å nå et passende lavt kopper- og nikkelnivå, dvs. mindre enn 1% av hver. Ved dette punkt

utgjorde resten 96 vektprosent og ga ved analyse 0.156% osmium som representerte alt det osmium som var tilstede i utgangsmaterialet. 95 vektdeler av dette sulfaterte materialet ble deretter oppvarmet i en hydrogenstrøm ved 293°C i 1 time for å fjerne svovel sammen med en mindre mengde selen, og deretter ved 649°C i 2 timer for å forflyktige det resterende selen. Sluttlig ble resten oppvarmet ved 927°C i 1 time med hydrogen tilstede for å passivere osmium mot senere kjemisk angrep. Ved dette punkt utgjorde materialet 62.5 vektdeler og analyseresultatet var 0.237% osmium som representerte praktisk talt alt det osmium som var tilstede i utgangsmaterialet. Platina, palladium og gull ble oppløst ved behandling med kongevann som resulterte i et tap av 13% osmium. De resterende 87% av osmiumet ble gjenvunnet ved å smelte resten i en nikkeldigel sammen med natriumperoksyd, surgjøre oppløsningen som ble dannet ved å vannoppslutte smelten med H_2SO_4 og destillere av osmium ved tilsetning av hydrogenperoksyd og oppvarming. Dampene ble rensset ved å føre dem gjennom en fortynnet oppløsning av perklorisyre og deretter oppsamlet i en oppløsning inneholdende 10 vektdeler natriumhydroksyd, 10 vektdeler alkohol og resten vann. Forsiktig nøytralisering av denne oppløsningen fulgt av varsom koking ga et bunnfall bestående av findelt sort hydratisert osmiumdioksyd. Dette ble filtrert av, vasket, tørket og redusert i en strøm av hydrogen ved 538°C og ga således 0.13 vektdeler metallisk osmium som hadde en renhet høyere enn 98%.

Det fremgår fra de ovenfor angitte eksempler at utførelsen av foreliggende oppfinnelse tillater i alt vesentlig fullstendig utvinning av osmium fra osmiumholdige materialer. Skjønt eksemplene er rettet mot utvinning av osmium fra sekundært nikkelanodeslam, er det underforstått at foreliggende oppfinnelse kan anvendes på en hvilken som helst osmiumholdig rest som resulterer fra raffinering av et uedelt metall.

Det fremkommer videre fra det foregående at materialer som tidligere ble trodd å være fri for osmium, i virkeligheten kan ha inneholdt osmium, men eventuelt osmium som var tilstede gikk tapt under behandlingen som benyttet tidligere kjente teknikker. Foreliggende oppfinnelse ikke bare erkjenner årsaken til slike tap, men tilveiebringer også en ukomplisert fremgangsmåte til hindring av osmiumtap og til økonomisk utvinning av osmiumverdiene.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til utvinning av osmium fra materiale inneholdende

uedle metaller ved eventuelt gjentatt sulfatering og oppslutning for å fjerne uedle metaller og utvinning av osmium fra residuet, k a r a k t e r i s e r t v e d at sulfateringen foretas med konsentrert svovelsyre ved en temperatur under 260°C .

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at osmiumet forflyktiges som tetroksyd fra residuet, det flyktiggjorte osmiumtetroksyd absorberes i en alkalisk oppløsning, hydratisert osmiumdioksyd utfelles ved surgjøring fra den alkaliske oppløsning, og reduseres til metallisk osmium i en reduserende atmosfære ved forhøyet temperatur.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at residuet fra oppslutningen kalsineres ved en temperatur mellom 815°C og 982°C i en oksyderende atmosfære for å flyktiggjøre osmium som tetroksyd, tetroksydet renses med en alkalisk oppløsning som surgjøres og kokes for å forflyktige osmiumtetroksyd, det flyktiggjorte osmiumtetroksyd oppsamles i en annen alkalisk oppløsning, og ved at det hydratiserte osmiumdioksyd utvinnes fra den andre alkaliske oppløsning.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det tilsettes et oksydasjonsmiddel til den surgjorte oppløsning før koking.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at residuet fra sulfateringen oppslemmes med en alkali, et gassformig oksydasjonsmiddel innføres under overtrykk mens oppslemmingen oppvarmes til en temperatur på fra 149° - 260°C for å danne en oppløsning inneholdende osmiumforbindelser, denne oppløsning oppvarmes til fra 65° til 121°C i en hydrogenatmosfære ved et trykk på opp til 35 kg/cm^2 manometertrykk for å danne et bunnfall som inneholder metallisk osmium, bunnfallet kalsineres ved en temperatur mellom 815°C og 982°C for å forflyktige osmiumtetroksyd, osmiumtetroksydet oppsamles i en alkalisk oppløsning, hydratisert osmiumdioksyd utfelles fra denne oppløsning og det hydratiserte osmiumdioksyd behandles for å gi metallisk osmium.

Anførte publikasjoner: -