

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN  
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 802565 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS  
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG  
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE  
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 802565

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
**C25C**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **14.08.1980**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **14.08.1980**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **01.01.1981**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

14.08.1979 CA 333,728

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 • Inco Limited**, 1 First Canadian Place Toronto, Ontario, Canada, KANADA, (CA)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 • Babjak, Juraj**, Canada, KANADA, (CA)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Kolster Oy Ab**, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Koboltti (II)-liuosten puhdistusmenetelmä.**

**Reningsförfarande för kobolt (II)- lösningar.**

Menetelmä väkevien koboltti (II)-liuosten puhdistamiseksi

Tämä keksintö koskee vesipitoisten koboltti (II)-liuosten puhdistamista ja erikoisesti nikkeli-epäpuhtausien vähentämistä tällaisista liuoksista hyvin pienten määrien tasolle.

Monissa hydrometallurgisissa prosesseissa, joissa erotetaan nikkeliä ja kobolttia niiden rikki- ja oksidimalmeistaan, valmistetaan välivaiheena vesipitoisia liuoksia, jotka sisältävät sekä nikkeliä että kobolttia. Korkean puhtauden omaavan koboltin valmistamiseksi tällaisista liuoksista on välttämätöntä vähentää nikkeli-epäpuhtausia hyvin alhaisille tasoille. Halutaan esimerkiksi kobolttia, jonka koboltti/nikkeli-painosuhte on luokkaa 1000:1. Jos tällaista kobolttia on valmistettava puhdistetusta liuoksesta esim. vedyllä pelkistämällä, liuoksen itsensä tulee osoittaa Co:Ni > 1000:1 puhtautta. Olisi erikoisen edullista voida käyttää ioninvaihtoproseduuria kobolttia sisältävien liuosten puhdistamiseen.

Minkä tahansa hartsin valinta perustuu käytännössä ensisijassa hartsin Ni/Co-selektiivisyystekijään. Selektiivisyystekijä,  $S_{Ni/Co}$ , määritellään suhteena kahden jakaantumiskertoimen  $D_{Ni}$  ja  $D_{Co}$  välillä, joista kukin on vuorostaan hartsissa olevan metallin pitoisuuden suhde vastaavaan vesiliuoksessa tasapainotilassa. Siten selektiivisyystekijä voidaan ilmaista seuraavasti:

$$S_{Ni/Co} = \frac{D_{Ni}}{D_{Co}}$$

$$S_{Ni/Co} = \frac{[Ni]_r \times [Co]_a}{[Ni]_a \times [Co]_r}$$

jossa  $[ ]_r$  tarkoittaa metallin pitoisuutta hartsissa ja

$\left[ \right]_a$  tarkoittaa metallin pitoisuutta vesifaasissa tasapainotilassa.

Selektiivisyystekijän aineelle Amberlite IRC 718 (tavaramerkki), joka on toiminimen Rohm and Haas valmistama hartsi, ja joka sisältää aminokarboksyylihapon toimivia ryhmiä, voidaan kirjallisuudesta laskea olevan 54,4 (arvioituna selektiivisyystekijöistä 3100 ja 57, jotka annetaan nikkeliille ja koboltille, suhteessa kalsiumiin). Tällainen hartsin käyttö nikkelin ja koboltin valikoivaan talteenottoon vesiliuoksista on kohteena US-patentissa nro 4 123 260.

On kuitenkin huomattu nyt, että aminokarboksilaattityyppiset hartsit eivät pysty tehokkaasti poistamaan nikkeliä väkevistä koboltti(II)-liuoksista, sillä selektiivisyys, jota Amberlite IRC 718 osoittaa, on alempi (jopa suuressa määrin) väkevien vesipitoisten koboltti(II)-liuosten läsnäollessa, kuin arvo, joka esiintyy julkaistussa kirjallisuudessa, joka arvo luultavasti perustuu hartsin vaikutuskykyyn laimeissa liuoksissa, kuten poistovirtaamissa, joista on poistettava pieniä määriä Ni ja Co.

Ainetta XF-4195, joka on kaupallisesti saatava ioninvaihtohartsi, sisältäen bis-(2-pikolyyli)amiiniryhmiä ja jota on saatavissa toiminimeltä Dow Chemicals, on ehdotettu erottamaan nikkeliä ja kobolttia. Kuitenkin selektiivisyystekijä on niinkin alhainen kuin 6,3 (ks. artikkeli: Jones ja Grinstead, Chemistry and Industry, 6. elok. 1977) laimeassa vesipitoisessa liuoksessa. Näinollen XF-4195 on paljon vähemmän selektiivinen alhaisilla kobolttipitoisuuksilla kuin hartsi Amberlite IRC 718.

Kokemuksen perusteella hartsista Amberlite IRC 718 odotettiin, että selektiivisyystekijä  $S_{Ni/Co}$  hartsilla, joka sisältää toimivia bis-(2-pikolyyli)amiiniryhmiä, olisi vielä alhaisempi suurilla kobolttipitoisuuksilla. Kuitenkin on yllättäen havaittu, että selektiivisyystekijä kas-

vaa merkittävästi suuremmilla kobolttipitoisuuksilla. Siten tämä keksintö antaa menetelmän vähentää nikkeli-  
pitoisuutta vesipitoisessa liuoksessa, joka sisältää ko-  
boltti(II)-ioneja, joka menetelmä käsittää liuoksen saat-  
5 tamisen kosketukseen rengasmolekyylejä muodostavan ionin-  
vaihtohartsin kanssa, jossa on toimivia bis-(2-pikolyyli)-  
amiiniryhmiä, ja jolle on tunnusomaista se, että liuoksen  
pH-arvo on alueella 2-6,3, ja että kosketuksen annetaan  
tapahtua lämpötila-alueella 20-60°C, ja liuoksen koboltti-  
10 pitoisuus on ainakin 45 g/l.

Kloridi ionisoituu kobolttiliuokseen kobolttikom-  
plekseista, ja siten liuos on mieluummin vapaa kloridi-  
ioneista ja on edullisesti koboltti(II)sulfaattiliuos,  
joka voidaan saada esim. rikkihappouuttauksella.

15 Jos nikkelin poistoa yritettäisiin pH-arvolla, jo-  
ka olisi paljon alle 2, ei nikkeli liittyisi hartsiin, ja  
jos sitä yritettäisiin pH-arvolla, joka olisi paljon yli  
6,3, tapahtuisi saostuminen.

Puhdistamisprosessi voidaan suorittaa millä tahansa  
20 tavanomaisella tavalla käyttäen joko kiinteää tai liikku-  
vaa hartsin kerrosta, ja liuos voidaan puhdistaa erissä  
tai jatkuvalla menetelmällä. Vaikka prosessi voidaan suo-  
rittaa huoneenlämpötilassa, pidämme parempana kineettisis-  
tä syistä, että vaihto tapahtuu suunnilleen lämpötiloissa  
25 50-60°C. Liuoksen pH säädetään edullisesti, jos on välttä-  
mätöntä, arvojen 4,5-5,5 välille parhaiden tulosten saami-  
seksi. Tällaisissa olosuhteissa olemme havainneet mahdolli-  
seksi saavuttaa puhdistamistulos liuosten valmistamiseksi,  
joissa koboltti/nikkeli-suhde ylittää 200, vieläpä ylit-  
30 tää 1000.

Tämän keksinnön menetelmää kuvataan nyt yksityis-  
kohtaisemmin, joskin vain esimerkein.

Esimerkki 1

Suoritettiin neljä sarjaa kokeita käyttäen toiminimen Dow Chemical hartsia XF-4195 liuosten puhdistamiseksi, joiden kobolttipitoisuus ulottui välille 49-127 g/l. Kunkin sarjan kokeissa syöttöliuokset olivat kaikki synteettisiä sulfaattiliuoksia, joilla oli sama kobolttipitoisuus, ja jotka sisälsivät noin 50 g/l natriumsulfaattia ja erilaisia määriä nikkeliä välillä 0,19-1,5 g/l. Kukin koe oli eräkoe, jossa liuoksen pH säädettiin arvoon 2,0 50°C lämpötilassa, ja se sekoitettiin hartsin kanssa faasisuhteessa (liuos/hartsi) 10, ja sitä pidettiin hämmentämällä kosketuksessa hartsin kanssa 50°C lämpötilassa 24 h. Tämän ajanjakson lopussa määrättiin nikkelin ja koboltin jakaantuminen faasien kesken. Taulukko 1 osoittaa kokeiden ensimmäisen sarjan yhteydessä määrättyt tulokset, joissa syöttöliuos sisälsi 49,3 g/l kobolttia.

Taulukko 1

Ekvilibroitujen faasien analyysi (g/l)

Vesipitoinen		Hartsi		$S_{Ni/Co}$
Ni	Co	Ni	Co	
0,095	46,2	1,79	31,3	27,8
0,170	46,2	3,19	30,6	28,4
0,278	46,44	4,37	28,6	25,5
0,370	46,44	5,29	28,6	23,2
0,545	46,66	7,75	26,4	25,1
0,675	46,67	9,69	26,3	25,4

Kolme muuta koesarjaa suoritettiin alkuliukoilla, jotka sisälsivät 74,97,8 ja 127 g/l kobolttia kukin, ja taulukko 2 seuraavassa esittää  $S_{Ni/Co}$ -arvon, joka määrättiin kuudesta kokeesta kussakin sarjassa.

Taulukko 2

	Co vesipitoisessa syöttöliuoksessa (g/l)	Keskimääräinen $S_{Ni/Co}$
5	49,3	25,9
	74	25,7
	97,4	25,3
	127	33,2

10 Edellä olevat tulokset osoittavat selvästi, että hyvä selektiivisyys voidaan saavuttaa koboltin koko ko-  
keillulla pitoisuusalueella. Keskimääräisiä selektiivisyys-  
arvoja, jotka määritettiin, voidaan verrata arvoon 6,3,  
joka mainitaan hartsin ominaistiedoissa.

Esimerkki 2

15 Vertailun vuoksi esimerkkiin 1 nähden suoritettiin  
kaksi muuta sarjaa valmistuseräkokeita, joissa yritettiin  
puhdistaa väkeviä koboltti(II)-liuoksia erilaisilla hart-  
seilla, jotka eivät kuulu tämän keksinnön piiriin. Kussakin  
sarjassa suoritettiin viisi koetta liuoksilla, joissa kobolt-  
20 tipitoisuus oli 96,6 g/l kaikissa tapauksissa, ja nikkeli-  
pitoisuus oli vastaavasti 0,25, 0,5, 0,75, 1,0 ja 1,25 g/l.  
Kussakin kokeessa kosketusaika oli 24 h kuten esimerkin 1  
tapauksessa, pH oli 2,5 ja lämpötila 60°C. Näiden kokeiden  
25 ensimmäinen sarja, jonka tulokset nähdään taulukossa 3 seu-  
raavassa, suoritettiin käyttäen hartsia Amberlite IRC-718, ja  
toinen koe-sarja suoritettiin toisella samantyyppisellä hart-  
silla, jota on kaupallisesti saatavissa toiminimeltä Bayer  
A.G., nimeltään Lewatit TP207 (tavaramerkki), ja saadut tu-  
30 lokset on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 3

Ekvilibroitujen faasi-analyysi, g/l				$S_{Ni/Co}$
Vesipitoinen		Hartsi		
Ni	Co	Ni	Co	
35 0,27	91,2	0,83	54,2	5,2
0,43	91,4	1,36	52,2	5,5

	Vesipitoinen		Hartsii		S <sub>Ni/Co</sub>
	Ni	Co	Ni	Co	
	0,63	91,4	1,88	51,9	5,3
	0,79	92,0	2,21	45,9	5,6
5	1,16	92,6	3,45	40,0	6,9

Taulukko 4

Ekvilibroitujen faasien analyysi (g/l)

10	Vesipitoinen		Hartsii		S <sub>Ni/Co</sub>
	Ni	Co	Ni	Co	
	0,20	89,8	0,98	67,9	6,5
	0,36	89,7	1,71	69,4	6,1
	0,52	90,1	2,45	65,2	6,5
15	0,68	90,6	3,39	60,3	7,5
	0,98	89,7	4,58	68,5	6,1

20 Taulukon 3 ja 4 tuloksista nähdään, että sekä Amberlite IRC-718 että Lewatit TP207 osoittavat selektiivisyyksiä, väkevien koboltti(II)-liuosten läsnäollessa, jotka ovat huomattavasti alhaisempia kuin bis-(2-pikolyyli)amiinihartsin selektiivisyys.

#### Esimerkki 3

25 Sulfaattiliuosta, joka sisälsi 50 g/l Co ja 14,3 g/l Ni käsiteltiin XF-4195-hartsilla kolonnissa, jossa 1,3 litraa hartsia oli 4,2 cm läpimittaisena kerroksena, jonka pituus oli 91 cm. Liuos, jonka pH oli 5,0 pantiin virtaamaan ylöspäin kolonnin läpi nopeudella 1 m<sup>3</sup> tunnissa  
 30 kolonnin poikkileikkauksen m<sup>2</sup> kohti (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h), ja järjestelmä pidettiin lämpötilassa 50°C. Kolonnista ulos tuleva poistovirtaama analysoitiin koboltin ja nikkelin suhteen, ja taulukko 5 seuraavassa osoittaa poistovirtaaman jakeiden koetulokset, jotka saatiin kokeen edistyessä. Jakeet  
 35 on ilmaistu hartsikerroksen tilavuuden (BV) monikertoina.

Taulukko 5

	Kerätty poisto- virtausjäte (BV)	Poistovirtaaman pitoisuus g/l		Co/Ni-suhde jakeessa
		Co	Ni	
5	0-05	0,001	0,001	-
	0,5-0,7	0,001	0,001	-
	0,7-0,8	0,001	0,001	-
	0,8-0,9	5,86	0,001	5860
	0,9-1,0	47,3	0,001	47300
10	1,0-1,1	58,0	0,002	29000
	1,1-1,2	60,5	0,005	12100
	1,2-1,3	62,0	0,013	4769
	1,3-1,4	60,0	0,052	1154
	1,4-1,5	60,0	0,133	451
15	1,5-1,75	58,0	0,600	97
	1,75-2,0	55,5	2,75	21
	2,0-2,25	52,5	6,25	8,4
	2,25-2,5	51,0	9,50	5,4
	2,5-2,75	50,0	11,7	4,1
20	2,75-3,0	50,5	12,5	4,0
	3,0-3,5	50,0	13,5	3,6
	3,5-4,0	50,0	14,25	3,5

Johtuen vetyionien korvautumisesta metalli-ioneil-  
 25 la hartsissa, hartsin kuormittaminen joko koboltilla tai  
 nikkeliällä aiheuttaa vetyionien irtaantumisen vesiliuok-  
 seen. Tuloksena tästä poistovirtaaman mitattu pH vaihteli  
 noin arvosta 1,5 ensimmäisissä jakeissa, joissa tapahtui  
 huomattavaa kuormittumista, arvoon 5,0 senjälkeen, kun  
 30 4 BV määrä oli kerätty. Taulukosta 5 selviää, että vielä-  
 pä hyvin korkealla nikkeli-pitoisuudella alkuliuoksessa  
 (jossa Co/Ni-suhde oli noin 3,5) aina 4 BV määrä poisto-  
 virtaamaa kerättiin ennen "läpimurtoa", jolloin poistovir-  
 taaman kokoomus oli suunnilleen sama kuin vesipitoisessa  
 35 syöttöliuoksessa.

Esimerkki 4

Tehtiin kolme kolonnikoetta sulfaattiliuoksella, joka sisälsi noin 100 g/l Co, 1,16 g/l Ni ja jonka pH oli 6,3 mitattuna 22°C lämpötilassa. Kussakin tapauksessa liuos johdettiin 0,8 m pitkän hartsikerroksen läpi nopeudella 3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h, ja kerroksen lämpötila oli 50°C. Yksi hartsikerroksista sisälsi XF-4195-hartsia, johon on viitattu esimerkeissä 1 ja 3, toinen kerros sisälsi Amberlite IRC-718-hartsia, johon on viitattu esimerkissä 2, kun taas kolmas kerros sisälsi erästä muuta äskettäin kehitettyä Dow Chemicals-hartsia, jota on kaupallisesti saatavissa merkillä XF-4196, joka sisältää toimivia N-(2-hydroksietyyli)-2-pikolyyliamiiniryhmiä. Nikkelin määrä kokeissa kerätyissä poistovirran eri jakeissa on esitetty taulukossa 6. Hartsin XF-4196 suorituskyvyn huomattiin olevan verrattavissa hartsin Amberlite IRC-718 suorituskykyyn, kun taas tulokset, jotka saatiin hartsia XF-4195 käyttäen, olivat huomattavasti paremmat kahteen muuhun hartsiin verrattuina.

20

Taulukko 6

Kerätty poistovirran jae (BV)	Ni (g/l) jakeessa, kun kokeessa oli:		
	XF-4195 harts	XF-4196 harts	Amberlite IRC-718 harts
0-05	0,043	0,058	0,045
0,5-1,0	0,096	0,253	0,204
1,0-1,5	0,123	0,424	0,373
1,5-2,0	0,160	0,523	0,532
2,0-2,5	0,210	0,626	0,667
2,5-3,0	0,290	0,747	0,773
3,0-4,0	0,420	0,878	0,882
4,0-5,0	0,600	1,000	0,995

Tulokset esitetään graafisesti oheisessa piirustuksessa, joka esittää nikkelin poistumismäärää kerätyn poistovirran määrän funktiona, nikkelin poistumismäärän ollessa ilmaistu poistovirtausjakeen nikkelipitoisuuden suhteena

35

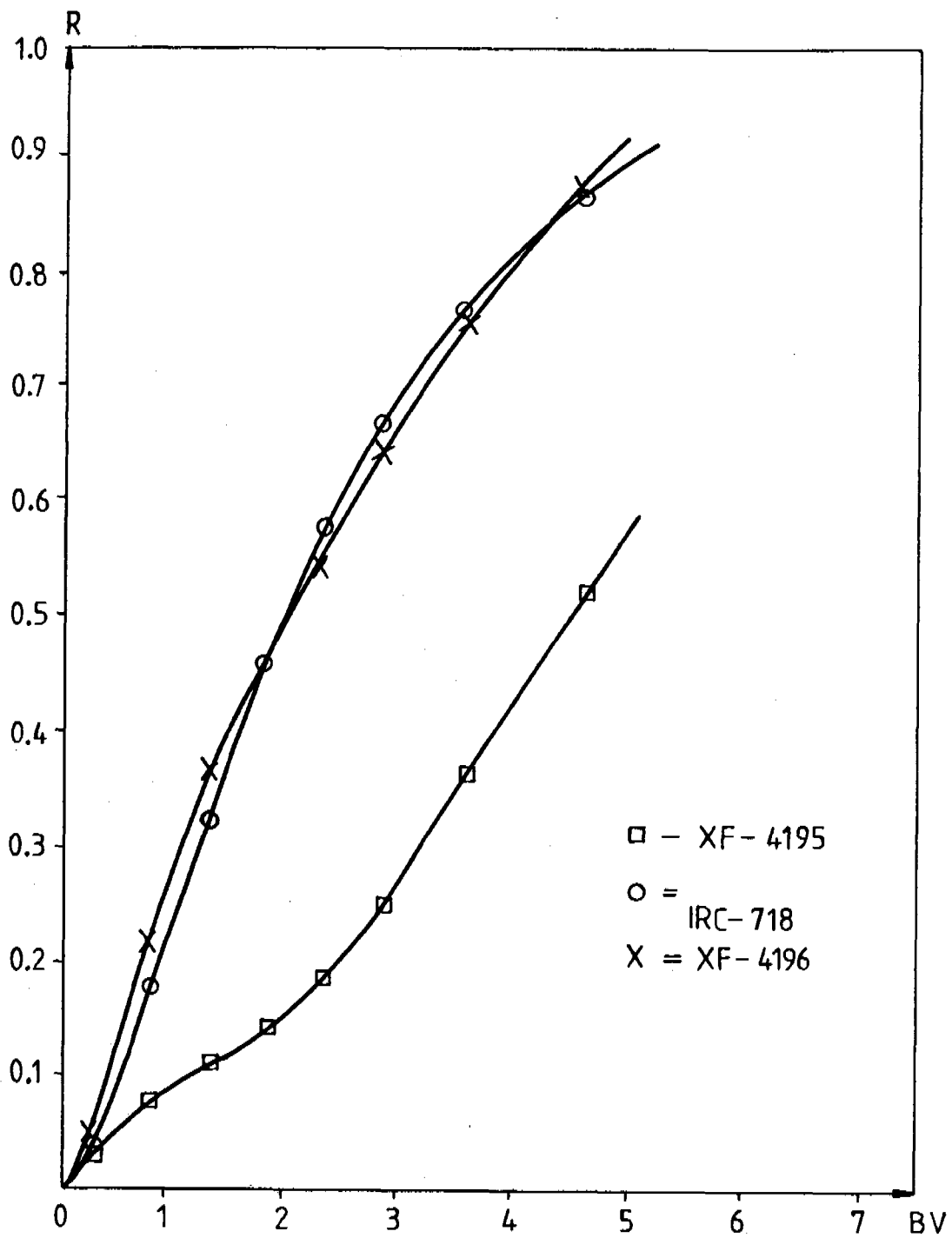
syöttöliuoksen nikkelpitoisuuteen. Piirustus osoittaa selvästi sen hartsin ylivoimaisuuden, joka sisältää toimivia bis-(2-pikolyyli)amiinin ryhmiä suurilla kobolttipitoisuuksilla.

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä nikkeli-  
vesipitoisessa koboltti(II)sulfaatti liuoksessa, joka  
5 sisältää vähintään 45 g/l kobolttia, joka on oleellisesti  
raudaton, t u n n e t t u siitä, että liuos saatetaan  
kosketukseen kelaatteja muodostavan ioninvaihtohartsin  
kanssa, jossa on funktionaalisia bis-(2-pikolyyli)amiini-  
ryhmiä, kun liuoksen pH on alueella 2-6,3 ja lämpötila  
10 on alueella 20-60°C.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että liuoksen pH on alueella 4,5-5,5.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että lämpötila on vähintään 50%.



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

\_\_\_\_\_

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI \_\_\_\_\_

CH \_\_\_\_\_

DE \_\_\_\_\_

DK \_\_\_\_\_

FR \_\_\_\_\_

GB \_\_\_\_\_

NO \_\_\_\_\_

SE \_\_\_\_\_

US 4.098.867 (B 01 D<sup>15</sup>/04)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP \_\_\_\_\_

WO \_\_\_\_\_

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

\_\_\_\_\_  
Allekirjoitus