



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 136293

(51) Int. Cl.² C 01 G 3/12, C 22 B 15/12

(21) Patentsøknad nr. 740030

(22) Inngitt 04.01.74

(23) Løpedag 07.02.72

(62) Avdelt fra søknad nr. 320/72
(Patent nr. 131512)

(41) Alment tilgjengelig fra 19.09.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 09.05.77

(30) Prioritet begjært 18.03.71, USA, nr. 125682

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved utfelling av kobbersulfid
fra nikkelholdige oppløsninger.

(71)(73) Søker/Patenthaver FALCONBRIDGE NICKEL MINES LIMITED,
7 King Street East,
Toronto, Ontario,
Canada.

(72) Oppfinner LEIF REIDAR HOUGEN,
Kristiansand S.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner BRD patent nr. 864457 (40a-15/12)

Foreliggende oppfinnelse angår utfelling av kobbersulfid fra nikkelholdige oppløsninger inneholdende oppløst kobber. Mer spesielt, men ikke utelukkende, angår oppfinnelsen et trinn i en lengre prosess slik den er beskrevet i norsk patent nr. 131512.

Det er i tidens løp beskrevet forskjellige fremgangsmåter for utskillelse av metaller oppløst i vandige oppløsninger. Når det gjelder utskillelse av oppløst nikkel og kobber, så er det vel kjent at man kan utfelle kobbersulfid under påvirkning av H_2S . En annen fremgangsmåte er en utsementering av kobbermetall ved hjelp av metallisk jern. En variant av denne teknikk er beskrevet i US-patent nr. 2.180.520, hvor jernets rolle er erstattet av nikkel for å unngå en forurensning av den nikkelholdige oppløsning med jern. Ifølge fremgangsmåten i dette patent, utvikles en kloridoppløsning inneholdende både nikkel og kobber ved å utlute matte med kobberklorid, oppløsningen fortynnes med vann og behandles deretter med en nikkelkobbermatte for utfelling av oppløst kobber. Det fremgår klart fra beskrivelsen at kobberet utfelles som metall ved hjelp av metallisk nikkel i matten, og et nærvær av metallisk nikkel sikres ved å begrense svovelinholdet i matten til maksimalt en tredjedel av dens kobberinnhold. Dette er antagelig årsaken til at den første, relativt konsentrerte utlutningsoppløsning først fortynnes, ettersom det er kjent at utfellingseffekten av kobber, som metall fra en oppløsning med høy kloridionekonsentrasjon, er dårlig. Dog er det slik at selv etter en fortynning, så er kobberet ikke fullstendig utfelt i ett trinn. Ifølge eksemplene i ovennevnte patent, blir tilstrekkelig nikkel tilveiebragt i den tilsatte matte for å få utfelt mer enn 3100 kg kobber, mens det bare var 2800 kg kobber i oppløsningen i begynnelsen og ikke alt

ble utfelt.

Det er videre kjent at man kan utfelle kobber under påvirkning av sulfider, da spesielt jernsulfid, men utfellingen er lite effektiv og krever mange ganger den støkiometriske mengde av jernsulfid som skulle være nødvendig for å utfelle alt kobber, og man antar at størstedelen av utfellingen skyldes en sementerende virkning av metallisk jern som alltid er tilstede i kommersielt tilgjengelige jernsulfid, mer enn en påvirkning av selve jernsulfidet. NiS kan erstatte kobber i oppløsning, men det er kjent at den ikke gir en fullstendig utfelling av oppløst kobber som sulfid, og utbyttingen er bare delvis eller partiell. I et tilfelle når det gjelder utfelling av sporkonsentrasjoner av kobber fra nikkelholdige oppløsninger under påvirkning av NiS som dannes in situ med en utfelling under påvirkning av natriumsulfid, er det klart at det dannes et meget aktivt sulfid på en spesiell måte, men at dette bare kan brukes for utfelling av små kobberkonsentrasjoner.

Videre er det kjent at man kan utfelle kobber som sulfid under påvirkning av metaller, da spesielt jern, i nærvær av elementært svovel, og dette er termodynamisk en mer effektiv fremgangsmåte enn å bruke sulfider såsom jernsulfid eller nikkel-sulfid. Nikkelmetall kan på samme måte som jern, frembringe en utfelling av kobbersulfid i nærvær av elementært svovel, men det er ikke kjent eller beskrevet så langt vi vet, at man kan utfelle kobbersulfid i nærvær av elementært svovel ved hjelp av nikkel-sulfid med et atomforhold mellom nikkel og svovel på mer enn 1, noe som er tilfelle i visse typer nikkelholdige matter.

Tidligere kjente fremgangsmåter sier således intet om fremgangsmåter for å utskille kobber fra nikkel i oppløsning under påvirkning av elementært svovel og nikkel-sulfid med et atomforhold mellom nikkel og svovel på mer enn 1.

Det er derfor en hensikt ved foreliggende oppfinnelse å unngå de ulemper som man kjenner fra tidligere fremgangsmåter, og tilveiebringe en fremgangsmåte for å utskille kobber fra nikkel.

Edelmetaller er i det etterfølgende forkortet EM, og det er underforstått at denne forkortelse kollektivt dekker metaller valgt fra gullgruppen samt de seks platinametallene, nemlig platina, palladium, rhodium, ruthenium, osmium og iridium.

Det er i det etterfølgende referert til redox-elektroder og til redox-potensialer, og det er underforstått at man her refererer til et Pt-mettet kalomelelektrodepar hvis intet annet er angitt.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en fremgangsmåte for utfelling av kobbersulfid fra nikkelholdige oppløsninger inneholdende oppløst kobber, hvor fremgangsmåten er karakterisert ved at man tilsetter nikkelsulfid med et atomforhold mellom nikkel og svovel på mer enn 1 til oppløsningen og danner en omrørt suspensjon av denne, omsetter nikkelsulfidet med det oppløste kobber i oppløsningen i nærvær av elementært svovel, hvorved kobbersulfid felles ut og nikkel oppløses, hvorefter kobbersulfid og kobberfattig oppløsning tas ut fra suspensjonen, kobbersulfid skilles fra den kobberfattige oppløsning og nikkel utvinnes fra oppløsningen.

Det vil i det etterfølgende bli henvist til vedlagte tegninger hvor:

fig. 1 er en skjematisk tegning av en spesiell fremgangsmåte hvor man anvender foreliggende oppfinnelse, og som utgjør en del av norsk patent nr. 131512.

Fig. 2 er en skjematisk tegning av et apparat for utfelling av kobbersulfid fra nikkelholdige oppløsninger inneholdende oppløst kobber, og

fig. 3 er en grafisk fremstilling av forholdet mellom redox-potensial og konsentrasjonen av oppløst kobber i kloridutlutningsvæsker i kontakt med partikler av kobber-nikkelmatte, hvor verdiene langs aksene er avsatt i semilogaritmisk skala.

En del av fig. 1 angår en selektiv klorutlutning av metaller fra faste partikler, men angår foreliggende oppfinnelse ved at denne er den foretrukne måte for behandling av produkter fra utlutningsprosessen.

Fig. 1 viser et spesielt system for innvinning av metallverdier fra nikkelholdige matter som inneholder kobber og edelmetaller. Fremgangsmåten innbefatter en selektiv klorutlutning av nikkel fra kobber og edelmetaller i matten, hvorefter man utfeller det oppløste kobber som kobbersulfid fra nikkelklorid-utlutningsoppløsningen.

Den selektive nikkelutlutningen utføres i et kar 10

utstyrt med en gasstilførselsåpning 11, en gassuttaksåpning 12, en åpning 13 for tilførsel av oppløsning og faste stoffer, en utgang 14 for uttak av suspensjon, en rører 15 samt en par referanseelektroder 16. Under drift vil karet inneholde en suspensjon av mattepartikler og en vandig kloridoppløsning inneholdende oppløst nikkel og kobber. Kloridionekonsentrasjonen i oppløsningen er tilstrekkelig høy til at kobberet eksisterer i kobber(I)-tilstand, ialt vesentlig som anioniske kloridkompleksjoner. Klor føres inn i utlutningskaret, fortrinnsvis gjennom bunnen og under røreren, slik at man sikrer en effektiv kontakt og dispersjon i oppløsningen. Mattepartiklene føres til karet hensiktsmessig gjennom dets side og fortrinnsvis nær røreren, slik at man sikrer en effektiv fordeling og suspensjon av partiklene i oppløsningen. Klor reagerer raskt og eksotermt med oppløsningen ved at den oksyderer oppløst kobber(I) til kobber(II), samtidig som kobber(II) reduseres til kobber(I) også eksotermisk ved utlutning av metall fra partiklene. Forholdet mellom kobber(I) og kobber(II) i oppløsningen er i vesentlig grad avhengig av det redox-potensial som utvikles mellom elektrodene, hensiktsmessig, men ikke nødvendigvis, et platinamettet kalomelelektrodepar.

Redox-potensialet styres og tilførselshastigheten av klor reguleres i forhold til tilførselshastigheten av mattepartiklene, slik at man etablerer et redox-potensial hvor man får en selektiv nikkelutlutning med hensyn til kobber og edelmetaller. Dette betyr at forholdet mellom konsentrasjonen av nikkel og kobber eller edelmetaller i de utlutede partikler er mindre enn det tilsvarende forhold i de opprinnelige tilførte mattepartiklene. Dette utelukker dog ikke en viss utlutning av kobber eller edelmetaller, skjønt man ialt vesentlig ikke får noen utlutning av edelmetaller i praksis. Noe kobber blir imidlertid utlutet, og denne del øker med redox-potensialet. Dette er mer detaljert beskrevet i norsk patent nr. 131512. For det foreliggende formål er det tilstrekkelig å beskrive et visst sett av betingelser for derved å kunne illustrere foreliggende oppfinnelse i praksis.

Således har man for en spesiell nikkeholdig matte funnet at når de relative tilførselshastigheter for matte og klor reguleres slik at man holder et redox-potensial på ca. 315

mv, så vil ca. 80% av nikkelet bli utlutet fra matten og bare ca. 20% av kobberet. Det er ingen påvisbar oppløsning av edelmetaller. Den varmemengde som utvikles ved utlutningen er tilstrekkelig til at oppløsningen koker, og damp avledes gjennom avgassåpningen 12. Klorreaksjonen i suspensjonen er så effektiv at klorkonsentrasjonen i avgassen bare er et par deler pr. million maksimalt, mens utlutningen skjer med den maksimale hastighet som kan oppnås i et kar uten trykk, og ved en ialt vesentlig konstant temperatur. Oppløsningens kokepunkt varierer med konsentrasjonen av oppløste klorider, men i et kontinuerlig system hvor utlutet suspensjon tas ut fra karet som oppløsning og fersk matte tilføres, så vil utlutningen skje under temmelig stabile tilstander og temperaturen vil være ialt vesentlig konstant.

Etterhvert som metallsulfidene i matten blir utlutet og metall oppløst, vil det bundne sulfidsvovel overføres i suspensjonen i elementær form. Den suspensjon som derfor tas ut fra karet, vil bestå av en utlutningsoppløsning anriket på nikkel samt partikler av utlutet residuum inneholdende elementært svovel. Det er denne suspensjon som behandles ved hjelp av foreliggende oppfinnelse for å skille oppløst kobber samt sulfid fra den utlutede oppløsning ved at man reagerer denne i nærvær av elementært svovel med nikkelsulfid hvor atomforholdet mellom nikkel og svovel er større enn 1, såsom Ni_3S_2 som forekommer i visse nikkelholdige matter. Denne spesielle kombinasjon av det høyere nikkelsulfid med elementært svovel, er vesentlig for gjennomføring av denne del av foreliggende oppfinnelse.

Kobbersulfidutfellingen skjer i et kar 17 utstyrt med en åpning 18 for tilførsel av utlutet suspensjon, en åpning 19 for tilførsel av nikkelholdig matte, en åpning 20 for uttak av kobberutfellingssuspensjonen, en åpning 21 for uttak av gass, en rører 22 og fordelaktig et elektrodepar 23 for måling av redox-potensial. Nikkelutlutningssuspensjonen inneholdende elementært svovel og partikler av nikkelholdig matte inneholdende Ni_3S_2 føres begge til karet gjennom sine respektive åpninger og oppløst kobber i oppløsningen utfelles i sulfidform. Man har funnet at det eksisterer et forhold mellom redox-potensialet i suspensjonen og konsentrasjonen av det oppløste kobber i oppløsningen. Et spesielt eksempel på dette forhold er angitt på fig. 3, og viser en bemerkelsesverdig følsomhet mellom konsentrasjonen på oppløst kobber og redox-potensialet. Med ca.

50 mv er således kobberkonsentrasjonen i oppløsningen bare ca. 0,02 g/l, mens den ved 300 mv er ca. 40,0 g/l, en økning på ca. 2000 ganger med bare en seks gangers økning i redox-potensialet. Graden av utfelling kan derfor med fordel reguleres ved å styre redox-potensialet og regulere de relative tilførselshastigheter av utlutningssuspensjonen og matten for å opprettholde et redox-potensial med hvilket man får en ønsket grad av utfelling, fortrinnsvis så nær som 100% som praktisk mulig. Dette potensial er fordelaktig ca. 100 mv. Oppløsningen som selvom den ikke koker, holdes ved forhøyet temperatur, og vann som fordampes tas ut gjennom åpningen for uttak av gass samtidig som omsatt suspensjon tas ut gjennom åpningen for kobberutfellingssuspensjonen. Når oppløsningen i den uttatte suspensjon i alt vesentlig er tømt for oppløst kobber, vil nettoeffekten av de to deler i fremgangsmåten være at man har fått oppløst hovedmengden av nikkelet i matten samtidig som man ialt vesentlig har beholdt alt kobber og alle edelmetaller i de faste stoffer.

Etter de ovennevnte trinn blir den kobberfrie nikkel-kloridoppløsningen skilt fra de faste stoffer, fordelaktig ved filtrering, ytterligere behandlet for fjerning av andre oppløste urenheter såsom jern, kobolt, bly, sink og andre mindre metallbestanddeler i matten som måtte ha vært oppløst, hvorved man får en ialt vesentlig ren nikkelkloridoppløsning som deretter elektrolyseres for utvinning av nikkel på vanlig måte. Klor utvikles anodisk og blir vanligvis resirkulert til utlutningstrinnet, det samme skjer med den nikkelfattige kloridelektrolytt. Matten og oppløsningen som føres til utlutningstrinnet eller karet, kan hensiktsmessig og fordelaktig bringes sammen i en blandekar 24, hvoretter de føres til utlutningstrinnet som en suspensjon, og dette avslutter prosesskretsen. De frafiltrerte faste stoffer kan så behandles for utvinning av det gjenværende nikkel, kobber og edelmetallet på vanlig kjent måte.

Man har således her beskrevet en fremgangsmåte for utvinning av nikkel, kobber og edelmetaller fra matte som fordelaktig innbefatter to påfølgende trinn, nemlig en separasjon av nikkel fra kobber og edelmetaller ved en selektiv utlutning av nikkel, hvoretter man utfeller det oppløste kobber fra den

nikkelanrikede utlutningsoppløsning. Skjønt man her har beskrevet og illustrert begge trinn, så angår foreliggende oppfinnelse bare det andre trinn som mer detaljert vil bli beskrevet i det etterfølgende.

Det apparat som er vist på fig. 2 for utfelling av oppløst kobber fra den nikkelholdige oppløsning, er det samme som i annet trinn på fig. 1, men er her vist separat for enkelhets skyld. Apparatet består av et lukket kar utstyrt med en tilførselsanordning 18 for elementært svovel og en nikkelholdig oppløsning inneholdende oppløst kobber, en tilførselsåpning 19 for nikkelsulfidholdige partikler hvor atomforholdet nikkel til svovel i sulfidet er mer enn 1, en uttaksåpning 20 for en suspensjon av kobbersulfid og en kobberfattig oppløsning, en gassuttaksåpning 21, en rører 22 og fordelaktig et elektrodepar 23 for måling av redox-potensial. Som nevnt i forbindelse med utlutningsapparatet, så trenger ikke de forskjellige deler av apparatet å være plassert slik det er angitt på fig. 2. Det er bare nødvendig å tilveiebringe anordninger som gjør at man kan fremstille en omrørt suspensjon av oppløsningen, nikkelsulfidet og det elementære svovel, samt anordninger for å fjerne omsatt suspensjon og vanndamp fra karet.

Oppløsningen kan være enhver nikkelholdig oppløsning inneholdende kobber og hvor kobberet i det minste delvis er utfelt ved tidligere kjente fremgangsmåter slik dette er beskrevet ovenfor. Ialt vesentlig vil dette være behandling av klorid- og sulfatoppløsninger, mer spesielt kloridoppløsninger med en slik kloridionekonsentrasjon at det oppløste kobber er tilstede i kobber(I)tilstand, og slike oppløsninger vil oppstå ved en klorutlutning av nikkelholdige matter. Nikkelsulfid med et atomforhold mellom nikkel og svovel på mer enn 1 kan hensiktsmessig tilføres i form av nikkelholdig matte inneholdende Ni_3S_2 slik det er angitt i forbindelse med fig. 1. Elementært svovel kan tilveiebringes i enhver hensiktsmessig form. I en fremgangsmåte av den type som er angitt på fig. 1, kan f.eks. svovelet hensiktsmessig tilveiebringes ved at man fører inn i utfellingskaret det svovelholdige utlutningsresiduum som oppstår ved klorutlutningen av en matte. I et fravær av slikt svovelholdig materiale kan man imidlertid bruke andre former for svovel, f.eks. svovelblomme.

For å lette utfellingen av det oppløste kobber fra den nikkelholdige oppløsning ifølge foreliggende oppfinnelse, kan oppløsningen, nikkelsulfidet og det elementære svovel bringes sammen som en omrørt suspensjon, hvoretter kobberet utfelles som kobbersulfid. Temperaturen er ikke kritisk, men jo høyere den er jo raskere vil selvsagt utfellingshastigheten være. Omsatt suspensjon fjernes fra karet og filtreres, hvorved man skiller det utfelte kobbersulfid og den kobberfattige nikkelholdige oppløsning. Enhver andel av det oppløste kobber kan utfelles, men hovedfordelen ved foreliggende fremgangsmåte er at man ialt vesentlig kan få utfelt alt kobber fra oppløsningen. Dette er spesielt fordelaktig ved behandling av kloridoppløsninger med høy kloridionekonsentrasjon og hvor kobberet er oppløst i kobber(I)tilstanden, og hvor man ikke kan oppnå en fullstendig utfelling av kobber i metallisk form.

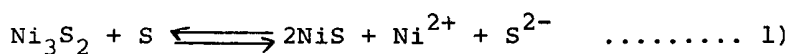
Graden av kobberutfelling kan effektivt reguleres ved å regulere redox-potensialet for oppløsningen. Man har oppdaget at redox-potensialet for en oppløsning i kontakt med faste sulfider er et mål, ikke bare på kobber(II)/kobber(I)-forholdet, men også på den absolutte konsentrasjon av oppløst kobber. Jo lavere redox-potensial, jo lavere kobber(I)/kobber(II)-forhold og jo lavere vil den totale konsentrasjon av oppløst kobber være. Hvis man således øker tilførselshastigheten av oppløsningen til karet i forhold til den man har på nikkelsulfidet og det elementære svovel, så vil kobberkonsentrasjonen i oppløsningen stige og det samme vil redox-potensialet. Hvis man på den annen side øker tilførselshastighetene på nikkelsulfid og elementært svovel i forhold til oppløsningen, så vil kobberkonsentrasjonen i oppløsningen falle og det samme vil skje med redox-potensialet.

Ved å styre det virkelige redox-potensial og justere de relative tilførselshastigheter for oppløsningen, nikkelsulfidet og det elementære svovel i forhold til hverandre, kan man opprettholde et forutbestemt potensial og regulere graden av kobberutfelling og den resulterende kobberkonsentrasjon på oppløsningen. Ved behandling av en nikkelkloridoppløsning som inneholdt ca. 40 g/l oppløst kobber, så fant man f.eks. at når man tilførte nikkelholdig matte inneholdende Ni_3S_2 for utfelling og de relative tilførselshastigheter ble justert slik at redox-

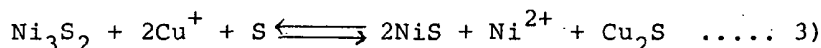
potensialet ble holdt på ca. 100 mv, så var den gjenværende kobberkonsentrasjon i oppløsningen maksimalt ca. 0,2 g/l, i visse tilfelle så lavt som ca. 0,020 g/l, noe som angir en utfelling av ca. 99,5% av kobberet. Hvis tilførselshastigheten av matte sank, så steg imidlertid redox-potensialet til ca. 250 mv, og den gjenværende kobberkonsentrasjon i oppløsningen var da ca. 10 g/l, noe som indikerer en utfelling av bare ca. 75% av kobberet. Man kan på den annen side øke tilførselshastigheten for matte slik at man fikk et redox-potensial bare på ca. 50 mv, så blir kobberet ialt vesentlig fullstendig utfelt, hvorved man fikk en gjenværende kobberkonsentrasjon i oppløsningen på maksimalt 0,050 g/l, i visse tilfelle så lavt som ca. 0,010 g/l. Dette forhold mellom redox-potensial og konsentrasjon av oppløst kobber er klarere vist i tabell 5 og på fig. 3.

Redox-regulering er spesielt fordelaktig når man anvender foreliggende fremgangsmåte for å få en ialt vesentlig fullstendig utfelling av kobber, fordi man med letthet unngår en for sterk tilførsel av reagenser. Hvis man tilfører mer nikkelsulfid til oppløsningen enn det som er nødvendig for å få utfelt det oppløste kobber til en på forhånd valgt kobberkonsentrasjon, så vil f.eks. redox-potensialet synke, hvorved man automatisk får nedsatt tilførselen av nikkelsulfid, dette kan skje ved kontrollanordninger av den type som er beskrevet i forbindelse med fig. 2 i norsk patent nr. 131512. Man bruker således bare den absolutt nødvendige mengde av nikkelsulfid, og følgelig får man bare en minimal mengde nikkel i kobbersulfidbunnfallet.

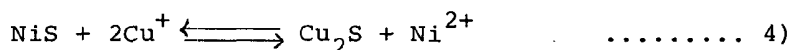
Selve utfellingsmekanismen er ikke fullt ut kjent, men ettersom utfellingen av kobber ved hjelp av nikkelsulfid med et atomforhold mellom nikkel og svovel på mer enn 1 ikke er særlig effektiv i fravær av elementært svovel, så antar man at reaksjonsmekanismen for utfelling av kobber(I)sulfid fra en høykloridoppløsning ved hjelp Ni_3S_2 og elementært svovel, er følgende:



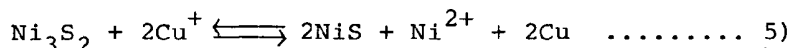
Ifølge denne mekanisme vil utfellingen skje ved en kontinuerlig utvikling og forbruk av S^{2-} -ioner, og nettoeffekten er følgende:



En lignende reaksjon kan angis for kobber(II)utfelling som CuS fra sulfatoppløsninger eller lavkloridoppløsninger som ikke kan danne kobber(I)kloridanioniske komplekser. Selv om denne mekanisme er riktig, så kan den bare forklare en ca. 1/3 av nikkelet i Ni_3S_2 , mens det er kjent at forbruket av nikkelt som Ni_3S_2 i visse tilfelle går opp til mer enn 50%. Det er derfor antatt at det skjer en viss utfelling av kobber ved utbytting med NiS som oppstår i reaksjonen 1), og dette skjer ved hjelp av følgende reaksjon:



I et fravær av elementært svovel vil kobberutfellingen ved hjelp av Ni_3S_2 i alt vesentlig skje ved hjelp av en reaksjon av denne type:



Det er imidlertid kjent at det ikke skjer noen særlig utfelling av kobber ved hjelp av Ni_3S_2 i fravær av svovel, og det synes derfor som om likevektskonsentrasjonen av kobbermetall i reaksjon 5) er helt minimal. En ytterligere termodynamisk energi for dannelsen av kobbersulfid i nærvær av elementært svovel slik det er angitt i reaksjonen, er tilsynelatende nødvendig for å få en utfelling av kobber ved Ni_3S_2 .

Når man bruker en nikkelholdig matte inneholdende Ni_3S_2 som utfellende middel for kobber ved hjelp av foreliggende fremgangsmåte, har man funnet at noe kobber ble utfelt i fravær av elementært svovel, men denne utfelling skyldes effekten av metallisk nikkelt som også er tilstede i maten mer enn en effekt av Ni_3S_2 etter reaksjon 5) ovenfor.

Mens Ni_3S_2 er meget effektiv for utfelling av kobber som sulfid bare i nærvær av elementært svovel, så er den store fordelen ved å bruke ovennevnte sulfid at man på denne

måte ialt vesentlig kan få utfelt alt oppløst kobber, mens man bare får en delvis utfelling ved utbytting med NiS eller ved sementering med metallisk nikkel. Fordelen ved Ni_3S_2 er spesielt stor ved behandling av høykloridoppløsninger hvor det oppløste kobber er tilstede i kobber(I)tilstanden, fordi metallisk nikkel i slike oppløsninger bare kan redusere kobberet i oppløsningen til en sluttkonsentrasjon på 2 g/l. Selv når oppløsningen fortynnes for å dekomponere kobber(I)kompleksene til kobber(II)ioner, så er metallisk nikkel ikke så effektivt for utfelling av kobbermetall som Ni_3S_2 sammen med elementært svovel er for utfelling av kobber i form av kobbersulfid.

Man har således ovenfor beskrevet en fremgangsmåte og en mulig mekanisme i denne fremgangsmåte for utfelling av kobber som sulfid fra nikkelholdige oppløsninger ved en samlet virkning av elementært svovel og nikkelsulfid med et atomforhold mellom nikkel og svovel på mer enn 1. Et slikt nikkelsulfid er hensiktsmessig tilgjengelig i nikkelholdige matter hvor nikkelet er tilstede som Ni_3S_2 . Den store fordel ved fremgangsmåten er dens evne til å gi en fullstendig utfelling av kobber fra klorid og sulfatoppløsninger, og da spesielt kloridoppløsninger med høy konsentrasjon av kloridioner og hvor det oppløste kobber er tilstede i kobber(I)tilstand, f.eks. oppløsninger av den type som oppstår ved klorutlutning av nikkelholdige matter.

Det er underforstått at begge trinn fordelaktig kan kombineres for gjennomføring av en fremgangsmåte av den type som er beskrevet i forhold til fig. 1, men begge deler kan også praktiseres uavhengig av hverandre. Således kan kobbersulfidutfellingstrinnet i foreliggende oppfinnelse f.eks. anvendes på utfellingen av kobber fra nikkelholdige sulfatoppløsninger som ikke er fremstilt ved en klorutlutning.

Eksempel 1

En uavhengig anvendelse av kobberutfellingstrinnet er vist ved en anvendelse på utskillelse av oppløst kobber fra nikkel i sulfatoppløsninger.

Oppløsningen som inneholdt 105 g/l Ni og 40 g/l Cu, ble behandlet i tre par prøver hvor man brukte 150 eller 100 g av en grov eller fin matte inneholdende Ni_3S_2 og metallisk nikkel, og hvor man hadde følgende størrelsesfordeling:

Materiale	Tyler-sikt		
	+80	-80 +325	-325
Grovt	30%	40%	30%
Fint	-	10%	90%

En prøve i hvert par ble gjort i fravær av elementært svovel mens man i den annen hadde 30 g svovelblomme. I hver prøve ble de faste stoffer tilsatt en liter av oppløsningen og omrørt ved 100°C i 2 timer. Detaljer vedrørende drift er angitt nedenfor sammen med kobberanalyse og vekter av det kobber som ble utfelt.

TABELL 1

Reagensvekt og oppløsningsanalyser

Forsøk nr.	Matte		Svovel g	Kobber i oppløsning, g/l		Utfelt
	Type	g		Begynnelse	Slutt	
1	Grovt	150	0	39,5	34,8	4,7
2		150	30	39,5	0,006	39,5
3	Grovt	100	0	40,0	37,0	3,0
4		100	30	40,0	12,5	27,5
5	Fint	100	0	40,0	36,5	3,5
6		100	30	40,0	13,5	26,5

Det fremgår tydelig at langt mer kobber ble utfelt i nærvær enn i fravær av elementært svovel.

De brukte matter hadde følgende sammensetninger i vekt-%:

Mattetype	Ni	Cu	S
Grov	43,7	31,6	21,9
Fin	50,0	23,1	23,3

Resten av mattene besto av jern, kobolt, oksygen og gangstein såsom silisiumdioksyd, aluminiumoksyd og kalkstein. Det er velkjent at kobber og nikkel i slike matter med lavt innhold av jern og høyt innhold av svovel er tilstede som Cu_2S , Ni_3S_2 og en Ni-Cu-legering som inneholder ca. 80% Ni. Fordelingen av nikkelet i matten mellom Ni_3S_2 og legeringsfasen kan

hensiktsmessig beregnes på basis av at alt kobber er tilstede som Cu_2S , mens resten av svovelet er tilstede som Ni_3S_2 , og hvor resten av nikkelet er tilstede som legering. Ettersom noe Cu er tilstede som legering, og noe av jernet og koboltet er tilstede som sulfider, så er selve beregningen ikke helt nøyaktig, men ettersom konsentrasjonen av legeringen er relativt liten, så er også de mengder som inngår av kobberet, jern, kobolt og svovel små, og fordelingen av nikkelet mellom sulfidet og legeringsformen slik det er angitt ovenfor, er derfor relativt nøyaktig.

De mengder nikkel som i hvert forsøk var tilstede i matten i sulfidisk og metallisk form ble beregnet på ovennevnte basis og resultatene er angitt i tabell 2 nedenfor sammen med de mengder kobber som ble utfelt og de ekvivalente mengder nikkel.

TABELL 2

Utfelling av kobber ved Ni_3S_2 og metallisk nikkel

Forsøk nr.	Nikkel i matte, g		Cu utfelt, g	
	Som Ni_3S_2	Som legering	Cu	Støkiometrisk Ni-ekvivalent
1	57,7	7,8	4,7	4,3
2	57,7	7,8	39,5	36,5
3	38,5	5,2	3,0	2,8
4	38,5	4,2	27,5	25,4
5	48,1	1,9	3,5	3,2
6	48,1	1,9	26,5	24,5

Ettersom den nikkelmengde som støkiometrisk tilsvarende det kobber som ble utfelt i forsøkene hvor elementært svovel var tilstede, langt overstiger mengden av nikkel som var tilgjengelig i metallisk form, er det klart at hovedmengden av kobberet ble utfelt ved Ni_3S_2 og elementært svovel som kobbersulfid, noe som underbygger de teoretiske betraktninger som foreliggende oppfinnelse bygger på. Hvis man i forsøkene 2, 4 og 6 antar at alt nikkel som var tilstede i metallisk form, ble oppløst i den utfellende del av det oppløste kobber, så er den nikkelmengde som er tilstede i matten som Ni_3S_2 og som tilsvarende resten av det utfelte kobber, vist i tabell 3 nedenfor.

136293

14

TABELL 3

Mengde av Ni tilgjengelig som Ni_3S_2 for Cu-utfelling
og som ble oppløst på grunn av denne

Forsøk nr.	Cu-utfelt		Ni metall forbrukt g	Ni registrert som Ni_3S_2 g	Ni tilstede som Ni_3S_2 g	Ni som Ni_3S_2 forbrukt %
	Cu g	Støki- metrisk Ni-ekvi- valent g				
2	39,5	36,5	7,8	28,7	57,7	49,7
4	27,5	25,4	5,2	20,2	38,5	52,5
6	26,5	24,5	1,9	22,6	48,1	47,0

Det er således klart at ca. halvparten av nikkelet i Ni_3S_2 ble brukt for utfelling av oppløst kobber. Beregninger angir at en fullstendig utfelling får man når nikkelet tilgjengelig som Ni_3S_2 er ca. 75% i overskudd i forhold til det som tilsvarer kobber(II) i oppløsningen.

Eksempel 2

Dette eksempel viser begge trinnene på fig. 1, nemlig en selektiv klorutlutning av nikkel fra matten, sulfidkonsentrater og legeringer inneholdende kobber og/eller edelmetaller fulgt av en separasjon av oppløst kobber og nikkel ved utfelling av kobber som sulfid. Man behandlet en nikkelholdig matte inneholdende både kobber og edelmetaller, og denne matte hadde følgende analyse i vekt-%:

Ni	Cu	Co	Fe	S	Edelmetaller
43.	30.	0,9	1,5	22.	~ 0,002

Matten ble malt og ført til et system av den type som er beskrevet i forbindelse med fig. 1. Partikkelstørrelsesfordelingen på matten er gitt nedenfor i vekt-%.

	-35	-80	-150		
+35	+80	+150	+325	-325	(Tyler-mål)
5,1	24,5	21,8	31,8	16,8	

Brukt nikkelkloridelektrolytt inneholdende 39,4 g/l Ni og 0,020 g/l Cu ble brukt som oppløsning for supplering til

systemet. Denne oppløsning og matten ble blandet i en blande-tank, slik at man fikk en suspensjon som ble ført inn i utlutningssuspensjonen i utlutningstanken med en hastighet som tilsvarte 159 l/time av oppløsningen og 65 kg/time matte. Utlutet suspensjon ble tatt ut fra tanken med jevn hastighet, slik at man ialt vesentlig holdt et konstant volum på ca. 400 l. Klor ble ført inn i utlutningssuspensjonen gjennom bunnen av tanken med en hastighet som ble kontinuerlig og automatisk regulert slik at man opprettholdt et redox-potensial i oppløsningen på 350 mv. Omrøring av suspensjonen ble utført både ved hjelp av en rører og ved at oppløsningen kokte, og temperaturen på suspensjonen ble ialt vesentlig holdt konstant på et kokepunkt på ca. 112°C. Damp ble fjernet fra toppen av tanken og fra tid til annen analysert for Cl₂. Gjennomgangshastigheten for utlutningssuspensjonen tilsvarte 143 l/time av nikkelanriket oppløsning og 32 kg/time av utlutet residuum. Prøver av den utlutede suspensjon ble filtrert, og oppløsningen og residuet ble analysert med følgende resultater:

Utlutet suspensjon	Ni	Cu	Co	Fe	S	S ^O
Ni-anriket oppløsning g/l	208	50	3,1	4,0		
Utlutet residuum vekt-%	13,0	35,6	0,76	1,2	46,7	18,8

Beregninger av vekten av nikkel og kobber som ble ført inn i matten sammenlignet med de tilsvarende vekter som forlot utlutningstanken i form av et residuum, anga at 85% av nikkelet ble utlutet, mens bare 41,5% av kobberet. Kobolt og jern ble også utlutet, mens edelmetallene forble uoppløste. Ettersom klorkonsentrasjonen i dampen var bare ca. 10 ppm, så kunne man lett beregne den totale klortilførsel til å være ca. 34,5 kg/time. Ved 350 mv var bare ca. 1% av det oppløste kobber eller mindre enn 0,5 g/l tistede i kobber(II)tilstand, og således var nesten 50 g/l av kobber(I) kontinuerlig tilgjengelig for effektiv absorpsjon av klor.

Den utlutede suspensjon ble deretter underkastet en enkel, men fordelaktig utvidelse av den fremgangsmåte som er beskrevet i forbindelse med fig. 1. Istedenfor at suspensjonen direkte ble ført til kobberutfellingstanken, ble den ført gjennom en midlertidig lagringstank hvor den kun ble omrørt.

Oppholdstiden her var tilsvarende den man hadde i klorutlutnings-trinnet, dvs. ca. 2½ time. Ettersom intet klor ble tilført suspensjonen i lagringstanken, var temperaturen lavere, dvs. ca. 106°C. Redox-potensialet var også lavere, ca. 320 mv, og analyser bekreftet at kobberkonsentrasjonen i oppløsningen var avtatt. Samtidig var det en tilsvarende økning i innholdet av oppløst nikkel. Dette er vist i den nedenforstående tabell hvor man har analysert oppløsningen og de faste stoffer i den utbyttede suspensjon som forlot lagringstanken sammenlignet med de tall som er angitt ovenfor for den utlutede suspensjonen:

Utbyttet suspensjon	Ni	Cu	Co	Fe	S	S ^O
Oppløsning, g/l	213	41	3,2	4,6		
Faste stoffer, vekt-%	10,6	39,2	0,71	1,1	45,7	17,6

Man ser således at 9 g/l kobber ble utfelt samtidig som 5 g/l nikkel på denne måte ble oppløst, slik at man oppnådde en ytterligere utlutning av nikkel uten ytterligere forbruk av klor samtidig som man fikk en delvis utfelling av kobber. De mengder kobber og nikkel som ble utbyttet i lagringstanken antyder at uoppløst NiS i det utlutede residuum ble omsatt med oppløst kobber(I) ved hjelp av reaksjon 4) ovenfor. Enten denne reaksjon er viktig eller ikke, så ble ytterligere 2,5% av nikkelen i den tilførte matte oppløst i lagringstanken, slik at man hevet den totale nikkeloppløsningen til ca. 87,5%.

Den utbyttede suspensjon ble så ført til kobber-utfellingstanken. Nikkelholdig matte med samme sammensetning som angitt ovenfor, ble tilført utfellingstanken med en hastighet som gjorde at man opprettholdt et redox-potensial på 100 mv, og mengden var 13,0 kg/time. Temperaturen på suspensjonen var 104°C og oppholdstiden var igjen ca. 2,5 time. Utfelt suspensjon ble tatt ut fra tanken med en hastighet som tilsvarte 143 l/time av oppløsningen og 50,6 kg/time av faste stoffer med følgende sammensetninger:

Utfelt suspensjon	Ni	Cu	Cu	Fe	S	S ^O
Oppløsning, g/l	233	0,02	3,6	4,7		
Faste stoffer, vekt-%	12,9	45,1	0,66	1,1	34,0	3,2

Man ser således at nesten alt oppløst kobber ble utfelt, bare 20 mg/l eller ca. 0,05% forble i oppløsning. Hvis man antar at alt metallisk nikkel i matten ble forbrukt ved utfellingen, så viser beregning at ca. 45% av det tilstedeværende nikkel som Ni_3S_2 i matten også ble forbrukt sammen med elementært svovel.

Noe av nikkelet i den tilsatte matten forble uoppløst, og den totale oppløsning av nikkel ble beregnet til å være noe over 80%, og dette var tilstede i en nøytral kloridoppløsning ved høy konsentrasjon (over 230 g/l Ni) og oppløsningen var ialt vesentlig fri for oppløst kobber. Etter ytterligere rensing for fjerning av gjenværende urenheter ble oppløsningen ført til en elektrolytisk celle for innvinning av katodenikkel. Det klor som ble utviklet ved anoden samt den brukte elektrolytt ble begge returnert til utlutningen.

Eksempel 3

Matte av tilsvarende sammensetning som i eksempel 2 ble utlutet i samme utstyr og med samme tilførselshastigheter for faste stoffer og oppløsninger, men med forskjellige redoxpotensialer. I hvert tilfelle ble nesten alt oppløst kobber etterpå utfelt under påvirkning av ytterligere matte inneholdende Ni_3S_2 i nærvær av det elementære svovel som ble utviklet under utlutningen. Ettersom alt kobber i matten kunne påvises i de faste stoffer til slutt, var kobberet et hensiktsmessig mål for den totale mengde nikkel som ble oppløst, noe som er vist i den etterfølgende tabell.

TABELL 4

Redox-potensialer under klorutlutning i forhold
til total Ni-oppløsning

Redox- poten- sial på Cl ₂ -ut- lutning, mv	Ni/Cu-for- hold pr. vekt i Cl ₂ - utlutnings- oppløsning	Tilsatt matte for Cu- utfel- ling, kg	Ni/Cu-forhold pr. vekt			Total % Ni oppløst
			Matte før utlut- ning	Faste stoffer etter utlut- ning	Forskjell	
290	7,5	6,7	1,74	0,38	1,35	78,1
310	7,1	8,9	1,58	0,33	1,25	79,1
330	4,9	10,7	1,46	0,33	1,13	77,4
350	4,1	13,9	1,48	0,29	1,19	80,4
370	2,6	24,3	1,48	0,29	1,19	80,4

Effekten av økende redox-potensial på den synkende selektiviteten for utlutning av nikkel med hensyn til kobber, fremgår av de jevnt avtagende Ni/Cu-forhold i utlutningsoppløsningen med stigende redox-potensial. Tilsvarende vil en økende oppløsning av kobber med økende redox-potensial fremgå av den økende mengde matte som var nødvendig for kobberutfellingen når man øket redox-potensialet under utlutningen. Det skal videre bemerkes at den totale nikkel-mengde som ble oppløst, var relativt konstant ca. 80% uten hensyn til redox-potensialet. De økende mengder nikkel som i første omgang ble utlutet ved øket redox-potensial ble på den annen side motvirket ved at man fikk en økende del uoppløst nikkel i de større mengder matte som måtte tilføres for å få utfelt de økende mengder kobber som var oppløst ved de høyere redox-potensialer. Ikke desto mindre ble ca. 80% av nikkelet i nikkel-kobber-matten oppløst i en ialt vesentlig kobberfri nøytral kloridoppløsning med en konsentrasjon på ca. 250 g/l Ni, og denne ble etterpå behandlet for utvinning av nikkel ved elektrolyse uten syrenøytralisasjon slik det er nødvendig i de fleste eksisterende utlutningsprosesser.

Eksempel 4

Mens kobberutfellingen fordelaktig ble gjennomført ved ca. 100 mv for å sikre at man fikk en gjenværende kobberkonsentrasjon i oppløsningen som var under ca. 200 mg/l, så ble

effekten av redox-potensialet på restkobberet vist ved en serie forsøk hvor redox-potensialet ble holdt på forskjellige verdier mellom 30 og 300 mv. Data for klorutlutningen og utbyttingsreaksjonen som gikk foran kobberutfellingen og som tilsvarer det som er angitt i eksempel 2, er angitt separat for å unngå misforståelser. Ettersom det var relativt betydelige variasjoner i driftsbetingelsene i disse to trinn, så kunne ikke variasjonene i det gjenværende kobber ved en spesiell verdi med hensyn til redox-potensial ved utfellingen tilskrives en spesiell tilstand.

TABELL 5

Effekt av redox-potensial på kobberutfelling

Redox-potensial ved Cl_2 -utlutning	325 - 330 mv
Tilførselshastighet for matte til Cl_2 -utlutning	74,5 - 107,5 kg/time
Tilførselshastighet for oppløsning til Cl_2 -utlutning	107,5 - 112,5°C
Redox-potensial ved Ni-Cu-utbytting	285 - 310 mv
Temperatur ved Ni-Cu-utbytting	98 - 109°C

Redox-potensial ved utfelling mv	Matte tilført utfellingskar, kg/time	Temperatur ved utfelling °C	Gjenværende Cu i oppløsning g/l
30	21,9	73	0,016
50	25,6	73	0,038
70	19,0	73	0,053
70	18,2	73	0,013
90	18,7	72	0,063
110	15,7	70	0,2
130	17,5	70	0,16
150	17,5	69	0,56
170	14,3	70	1,9
190	11,3	70	3,7
210	13,1	71	12,7
240	2,9	70	19,1
290	0,0	68	25,7

Figurene i tabell 5 er avsatt i grafisk form på fig. 3, og skjønt det er en viss spredning med hensyn til kobberverdiene ved et gitt redox-potensial, så er det en meget klar tendens til lavere kobberverdier ved lavere redox-potensial. Det maksimale redox-potensial på 290 mv er således mindre enn 10 ganger minimumsverdien på 30 mv, ikke desto mindre så er den maksimalt gjenværende kobberkonsentrasjon på 25,7 g/l nesten 2000 ganger høyere enn minimumsverdien på 0,013 g/l. Med en slik følsomhet overfor redox-potensialet, er det ikke overraskende at det er en viss variasjon med hensyn til gjenværende kobber ved et gitt redox-potensial. Det fremgår således klart at kobberutfellingen kan reguleres ved hjelp av foreliggende oppfinnelse kun ved å opprettholde redox-potensialet på den verdi som tilsvarer en valgt kobberkonsentrasjon i slutt oppløsningen. Dette kan oppnås ved å regulere tilførselshastigheten av matte i forhold til hastigheten for oppløsningen og svovelet. Som vist ovenfor, ble redox-potensialet øket fra mindre enn 50 mv til mer enn 260 mv ved å senke tilførselshastigheten av matte fra mer enn 20 kg/time til 0, hvorved man øket restkobberkonsentrasjonen i oppløsningen fra mindre enn 0,02 g/l til mer enn 20 g/l.

Eksempel 5

Det ble utført prøver for å vise effekten av varierende mengder av grov matte (som i eks. 1) og elementært svovel på utfellingen av oppløst kobber i ren kloridoppløsning som var fremstilt ved en klorutlutning av nikkelholdig matte. Oppløsningen inneholdt 235 g/l nikkel og 38,3 g/l kobber. Forskjellige mengder matte og svovel ble tilsatt til 1 liter av oppløsningen, og suspensjonene ble rørt i 2 timer ved et kokepunkt på ca. 110°C. Representative driftsdata og analytiske data er angitt nedenfor:

TABELL 6

Utfelling av kobber fra kloridoppløsning

Forsøk nr.	Grov matte g	Svovel g	Kobber i oppløs., g/l		Utfelt
			Begynnelse	Slutt	
11	70	0	38,3	33,5	4,8
12	47,6	25	38,3	12	26,3
13	80	25	37,0	1,0	36,0

Slik det ble angitt i forbindelse med sulfatopløsningene i eks. 1, er det igjen innlysende at mer kobber ble utfelt i nærvær enn i fravær av elementært svovel.

Mengden av det nikkell som var tilgjengelig i matten som Ni_3S_2 og som legering er angitt nedenfor, sammen med de mengder kobber som ble utfelt og den tilsvarende nikkelmengde.

TABELL 7

Forsøk nr.	Nikkel i matte, g		Cu utfelt, g	
	Som Ni_3S_2	Som legering	Cu	Ni-ekvivalent
11	27,0	3,6	4,8	2,2
12	18,3	2,5	26,3	12,3
13	30,8	4,2	36,0	16,7

Som i eks. 1, kan man trekke den konklusjon at uten svovel så ble den lille mengde kobber som ble utfelt, sannsynligvis utsementert ved hjelp av metallisk nikkel i matten, mens den tilgjengelige mengde av metallisk nikkel på ingen måte var tilstrekkelig for å kunne forklare alt det kobber som ble utfelt i nærvær av svovel. Hvis man antar at alt metallisk nikkel ble forbrukt i forsøkene 12 og 13, så er den mengde nikkel som er tilstede som Ni_3S_2 og som ble forbrukt ved utfellingen av kobberet, beregnet slik det er vist nedenfor:

TABELL 8

Forsøk nr.	Cu utfelt, g		Ni-metall forbrukt g	.. Ni regist- rert som Ni_3S_2 g	Ni til- stede som Ni_3S_2 g	.. Ni som Ni_3S_2 Forbrukt %
	Cu	Ni-ekvi- valent				
12	26,3	12,3	2,5	9,8	18,3	53,5
13	36,0	16,7	4,2	12,5	30,8	40,6

Disse effekter tilsvarer de man fant i eksempel 1 for sulfatopløsningene, og understøtter den hypotese at utfellingen skjer både ved reaksjonene 3 og 4 slik disse er angitt ovenfor. Enten utfellingen skjer på denne måte eller ikke,

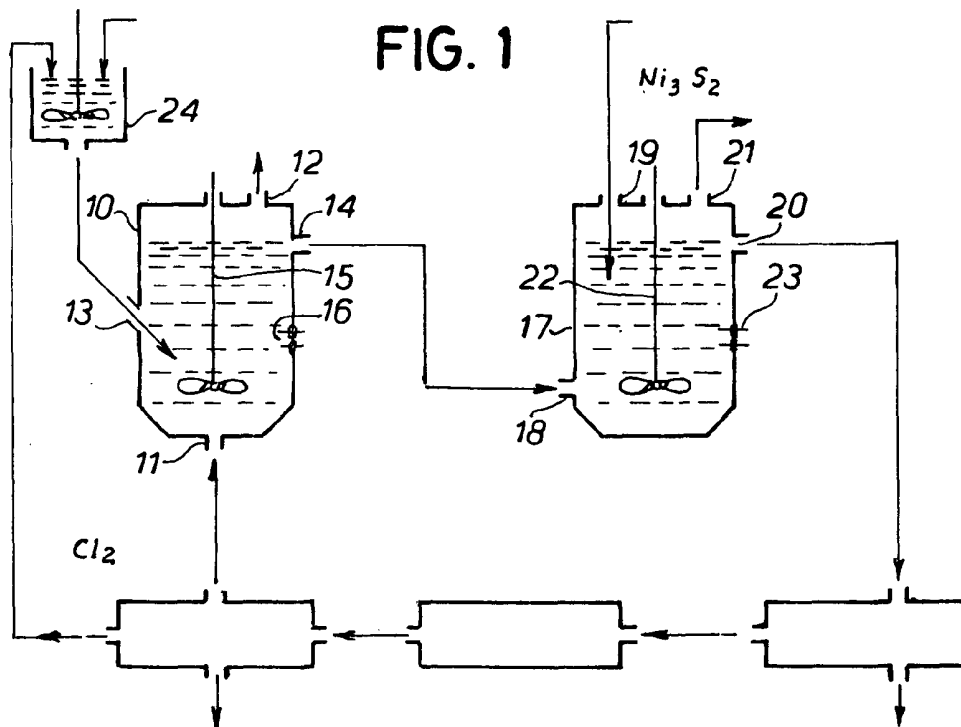
136293

22

så gjenstår at kobber ble utfelt under påvirkning av Ni_3S_2 i nærvær av elementært svovel, fordelaktig under påvirkning av Ni_3S_2 i en nikkelholdig matte.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved utfelling av kobbersulfid fra nikkelholdige oppløsninger inneholdende oppløst kobber, k a r a k t e r i s e r t v e d at man tilsetter nikkelsulfid med et atomforhold mellom nikkel og svovel på mer enn 1 til oppløsningen og danner en omrørt suspensjon, omsetter nikkelsulfidet med det oppløste kobber i oppløsningen i nærvær av elementært svovel hvorved kobbersulfid utfelles og nikkel oppløses, hvorefter kobbersulfid og kobberfattig oppløsning tas ut fra suspensjonen, kobbersulfid skilles fra den kobberfattige oppløsning og nikkel utvinnes fra oppløsningen.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som elementært svovel anvendes svovelholdige partikler som oppstår ved klorutlutning av metallsulfider.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som nikkelsulfid anvendes Ni_3S_2 i en nikkelholdig matte.
4. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at man regulerer tilførselshastigheten for nikkelsulfid til suspensjonen slik at man opprettholder et valgt redox-potensial og derved en valgt restkobberkonsentrasjon i oppløsningen.

**FIG. 3**