



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 291 346 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 22 B 3/44
C 22 B 23/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 22 B / 336 805 5	(22)	29. 12. 89	(44)	27. 06. 91
(71)	siehe (73)				
(72)	Windisch, Gert, Dipl.-Chem.; Ullmann, Knut, Dipl.-Chem., DE				
(73)	Nickelhütte Aue GmbH, Rudolf-Breitscheid-Straße, O - 9400 Aue, DE				
(74)	Karl Fischer, Günter Korm – Geschäftsbereich Forschung und Entwicklung, SAXONIA AG, Metallhütten und Verarbeitungswerke, Straße des Friedens 8, O - 9200 Freiberg, DE				

(54) Verfahren zum Abtrennen von Cobalt aus einer Nickel und Cobalt enthaltenden Lösung

(55) Verfahren; Abtrennung von Cobalt; Ni und Co enthaltende Lösung; Fällung Co(III)-Verbindung; Redoxsystem Ni(II),(III)-Co(III),(II); Nickelgewinnung, naßmetallurgisch

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abtrennen von Cobalt aus einer Nickel und Cobalt enthaltenden Lösung und ist insbesondere in der Naßmetallurgie des Nickels anwendbar. Ziel ist es, auf einfachem und kostengünstigem Wege eine sehr Co-arme Nickellösung und eine hohe Cobaltanreicherung in einem Fällprodukt zu erzielen.

Erfindungsgemäß wird in einer ersten Stufe durch Zusatz von Oxydations- und Fällmittel zur Ni-Co-Lösung ein Ni-reicher, Co-haltiger Niederschlag erzielt, der vorzugsweise als Suspension mit der Reaktionslösung in einer zweiten Stufe mit weiterer Ni-Co-Lösung zusammengeführt wird, wobei ein Verhältnis von Ni im Niederschlag zu Co in der weiteren Lösung von 1,1:1 bis 4:1 eingestellt wird. Der pH-Wert liegt durchgängig bei pH 4,2 bis 5,5, die Arbeitstemperatur beträgt 35 bis 65°C. Das Verfahren ist kostengünstig, liefert reproduzierbare Ergebnisse und garantiert einen hohen Ni-Co-Trenneffekt.

Patentanspruch:

1. Verfahren zum Abtrennen von Cobalt aus einer Nickel und Cobalt enthaltenden Lösung durch Fällung eines Nickel und Cobalt enthaltenden, oxidierend behandelten Niederschlages und unter Umsetzung von Co(II)-Ionen der Lösung mit Nickel(III) dieses Niederschlages unter Anreicherung des Cobalts in Form einer Co(III)-Verbindung in den Niederschlag, **dadurch gekennzeichnet**, daß der nickel- und cobalthaltigen Lösung in einer ersten Stufe ein Oxydations- und ein Fällungsmittel in einer solchen Menge zugesetzt werden, daß ein nickelreicher Ni-Co-Niederschlag erzielt wird, der in einer zweiten Stufe mit weiterer nickel- und cobalthaltigen Lösung umgesetzt wird, wobei ein überstöchiometrisches Verhältnis Nickelinhalt im Niederschlag der ersten Stufe zu Cobaltinhalt der Lösung, die in der zweiten Stufe zugeführt wird, eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Niederschlag der ersten Stufe in Form seiner Suspension mit der Reaktionslösung aus der ersten Stufe mit der Lösung der zweiten Stufe in Kontakt gebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der pH-Wert der Lösung in der ersten und in der zweiten Stufe auf pH 4,2 bis 5,5 eingestellt und gehalten wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Arbeitstemperatur in der ersten und in der zweiten Stufe 35 bis 65 °C beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abtrennen von Cobalt aus einer Nickel und Cobalt enthaltenden Lösung. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung einer Nickellösung mit einem sehr geringen Cobaltgehalt und die Gewinnung eines nickelarmen Cobaltückstandes. Die Anwendung des Verfahrens erfolgt insbesondere bei der naßmetallurgischen Gewinnung des Nickels in der Stufe der Reinigung der Nickellösungen.

Charakteristik der bekannten Lösungen

Nickel und Cobalt kommen bekanntlich in Nickelerzen vergesellschaftet vor. Eine wirksame Trennung der beiden Metalle ist mit Hilfe der üblichen Erzaufbereitungsverfahren nicht möglich. Die Gewinnung bzw. Trennung der beiden Metalle erfolgen deshalb in der Regel aus Lösungen, welche beim Laugen von Nickel und Cobalt enthaltenden Materialien anfallen, z. B. beim Auslaugen oxidischer Erze oder sulfidischer Konzentrate.

Derartige, im wesentlichen schwefelsaure Lösungen können ein Nickel-/Cobaltverhältnis von 5:1 bis 200:1 aufweisen. In DE-PS 595688 wird ein Verfahren zur Ni-Co-Trennung aus einer Lösung beschrieben, wobei mit vergleichsweise großen Mengen an Ammoniak in Konzentrationen von weit über 1 Mol pro Liter Lösung eine Ausfällung des Cobalts erzielt wird. Die nach Entfernung des Cobaltniederschlags erhaltene Nickellösung weist noch ein Verhältnis von Ni zu Co von etwa 33:1 auf. Das Verfahren hat für großtechnische Maßstäbe wegen des hohen Aufwandes an Ammoniak und der damit verbundenen Arbeitsplatz- und Umweltbelastung sowie wegen der unzureichenden Ni-Co-Trennung keine Bedeutung. Es ist bekannt, daß aus Lösungen, die Nickel(II)- und Cobalt(II)-Salze enthalten, Cobalt(III)-Verbindungen gegenüber Nickel(III)-Verbindungen bevorzugt ausfällbar sind, wodurch eine Abtrennbarkeit des Cobalts von Nickel prinzipiell angezeigt wird. Es ist bekannt, aus einer Lösung, die Nickel und Cobalt in zweiwertiger Form enthält, Cobalt(III)-hydroxid auszufällen, indem der Lösung neben einem Fällungsmittel gleichzeitig ein Oxidationsmittel, insbesondere Chlor oder Hypochlorit, zugesetzt wird. Diese Fällung wird mehrstufig und jeweils unterstöchiometrisch durchgeführt (DE-PS 1175440).

Das Verfahren dient vorrangig der Herstellung eines möglichst reinen Cobaltfällproduktes und wird deshalb bei Restgehalten von 0,01 bis 0,05 g/l Co beendet. Derartige Restgehalte an Cobalt sind für die Lösungen, die wesentliche Nickelgehalte aufweisen und die für die Nickelgewinnung vorgesehen sind, erheblich zu hoch. Das Verfahren ist damit für diesen Einsatzfall ungeeignet. Es ist ein Verfahren bekannt, das die Herstellung einer Lösung mit hohem Nickel- und sehr niedrigem Cobaltgehalt (Ni/Co-Verhältnis > 2000:1) aus einer Lösung, die Nickel(II)- und Cobalt(II)-Ionen enthält, ermöglicht, indem aus einem Teilstrom der Lösung durch Zusatz von CO₂ und/oder NH₃ einen Ni(II)-Niederschlag, der auch das Cobalt enthält, ausfällt, den Niederschlag oxydierend behandelt, um zweiwertiges Nickel in dreiwertiges Nickel zu überführen, und den Hauptstrom der Ni(II)- und Co(II)-Ionen enthaltenden Lösung mit einer aliquoten Menge an Niederschlag in Kontakt bringt, um Co(II)-Ionen der Lösung durch dreiwertiges Nickel des Niederschlages unter dessen Reduktion zu löslichem zweiwertigem Nickel als Co(III)-Niederschlag auszufällen. Die Fällung erfolgt bei pH 7,0–7,5 und bei einer Temperatur von ≥ 50 °C (DE-OS 2501394).

Das Verfahren ist aufwendig hinsichtlich der Verwendung von CO₂ und/oder NH₃ als Fällreagenzien und erfordert speziellen Aufwand für das Einbringen, den Transport und die Bevorratung der Gase. Außerdem sind Belastungen am Arbeitsplatz durch Ammoniak trotz entsprechender Vorkehrungen nicht auszuschließen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Abtrennen von Cobalt aus einer Nickel und Cobalt enthaltenden Lösung zu entwickeln, welches auf einfachem und kostengünstigem Wege und ohne Einsatz von gasförmigen Reagenzien gestattet, eine sehr cobaltarme Nickellösung zu erzielen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Abtrennen von Cobalt aus einer Nickel und Cobalt enthaltenden Lösung zwecks Erzielung einer sehr cobaltarmen Lösung mittels partieller Fällung zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man einer Lösung, die Nickel und Cobalt in zweiwertiger Form enthält, in einer ersten Stufe ein Oxydationsmittel und ein Fällungsmittel in einer solchen Menge zusetzt, daß ein nickelreicher, cobalthaltiger Niederschlag erzielt wird, der neben Ni(II)- und Ni(III)-Verbindungen das gesamte Cobalt als Co(III)-Verbindungen enthält, und daß man in einer zweiten Stufe diesen Niederschlag mit weiterer Ni- und Co-haltiger Lösung versetzt und ein überstöchiometrisches Verhältnis von Nickelinhalt im Niederschlag der ersten Stufe zu Cobaltinhalt der Lösung, die der zweiten Stufe zugeführt wird, von 1,1:1 bis 4:1 einstellt. Vorzugsweise wird der Niederschlag der ersten Stufe in Form seiner Suspension mit der Reaktionslösung der ersten Stufe mit der frischen Lösung, die der zweiten Stufe vorläuft, in Kontakt gebracht. Erfindungsgemäß werden in der Lösung bzw. Suspension der ersten und zweiten Stufe der pH-Wert im Bereich pH 4,2 bis 5,5 eingestellt und gehalten und die Arbeitstemperatur auf 35 bis 65° eingestellt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

1000 l einer cobalthaltigen schwefelsauren Nickellösung mit ca. 40 g/dm³ Ni und 2 g/dm³ Co, welche einen pH-Wert von 4,6 aufweist, werden zur Oxidation des Cobaltes und eines Teiles des Nickels in die dreiwertige Form als Oxidationsmittel Natriumhypochlorit zugesetzt, um danach bevorzugt das Cobalt mittels Sodalösung als Co(OH)₃ bzw. Co₂O₃·H₂O auszufällen. Bei dieser Fällmethode wird ein erheblicher Anteil an Nickel absichtlich mit ausgefällt, welches im Niederschlag vorrangig in der dreiwertigen Form vorliegt. Der Niederschlag enthält (trockener Zustand zu Ma.-%) ca. 30% Ni und 13% Co. Durch Zusammenführen dieses Niederschlages mit weiterer cobalthaltiger Nickellösung wird die Umsetzung von dreiwertigem Nickel des Niederschlages mit zweiwertigem Cobalt der Lösung eingeleitet, wobei die Cobaltausfällung ohne weitere Zugabe von Oxidations- und Fällmitteln erfolgt. In günstiger Weise nutzt man anstelle des festen, abfiltrierten Niederschlages die zuvor erhaltene Fälltrübe direkt zur Umsetzung. Zur Erzeugung einer cobaltfreien Nickellösung macht sich ein überstöchiometrisches Verhältnis von Nickel im nickelhaltigen Cobaltniederschlag bzw. in der Fälltrübe zu Cobalt in der cobalthaltigen Nickellösung erforderlich, da nur der Anteil von höherwertigem Nickel als „aktiver“ Anteil wirksam wird. So erreicht man z. B. bei einem Verhältnis von Volumen Fälltrübe zu Volumen Nickellösung von ≥ 3:1 immer eine Cobaltausfällung von mindestens 98%, wobei das Ni/Co-Verhältnis der erzeugten Lösung bei 4000:1 und darüber liegt. Daneben wird im Rückstand der Nickelanteil auf etwa 24% abgesenkt und der Cobaltanteil auf etwa 20% erhöht. (Werte beziehen sich auf trockenen Zustand).

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es,

- eine sehr cobaltarme Nickellösung zu erzielen, die unmittelbar der naßmetallurgischen Nickelgewinnung zugeführt werden kann,
- einen relativ cobaltreichen Niederschlag zur Weiterverarbeitung auf Cobalt oder Cobaltverbindungen zu erzielen, der einen vergleichsweise geringen Einsatz weiterer Hilfsmaterialien zur Aufarbeitung erfordert,
- die Menge an Einsatzmaterialien, die zur Oxydation und Fällung in der ersten Stufe erforderlich sind, niedrig zu halten und in der zweiten Stufe höherwertiges Nickel zur Cobaltoxydation und -fällung maximal zu nutzen und
- die Cobaltverzettelung im Gesamtprozeß der Nickelgewinnung zu senken.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist kostengünstig, mit nur geringen Umweltbelastungen verbunden und einfach und leicht reproduzierbar zu handhaben.