

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 666 614 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

veröffentlicht nach Art. 158 Abs. 3 EPÜ

(43) Veröffentlichungstag:
07.06.2006 Patentblatt 2006/23(51) Int Cl.:
C22B 23/00 (1990.01)(21) Anmeldenummer: **04748970.3**(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/RU2004/000283(22) Anmeldetag: **22.07.2004**(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2005/007898 (27.01.2005 Gazette 2005/04)(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**(30) Priorität: **22.07.2003 RU 2003123213**
28.07.2003 RU 2003123702
11.08.2003 RU 2003125003(71) Anmelder: **Obschestvo S Ogranichennoy
Otvetstvennostyu "**
Geowest"
Moscow, 123007 (AU)(72) Erfinder:
• **BATSHEV, Vasily Ivanovich**
Belgorod, 308600 (RU)

- **KALASHNIKOV, Alexey Vladimirovich**
Moscow, 125499 (RU)
- **KOLTSOV, Vasily Yurievich**
Moscow, 129515 (RU)
- **MELNIK, Dmitriy Viktorovich**
Moscow, 117261 (RU)
- **SINEGRIBOV, Viktor Andreevich**
Moscow, 125413 (RU)
- **SHCHUKIN, Mikhail Igorevich**
Moscow, 117638 (RU)

(74) Vertreter: **Jeck, Anton et al**
Patentanwalt,
Klingengasse 2/1
71665 Vaihingen/Enz (DE)(54) **VERFAHREN ZUR VERARBEITUNG VON OXIDIERTEM NICKEL-COBALT-ERZ (VARIANTEN)**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Nickel und Kobalt aus oxydischen Nickel- und Kobalterzen und erlaubt den Grad der Auslaugung von Nickel zu erhöhen.

Eine erstes Verfahren zur Behandlung von oxydischen Nickel - und Kobalterzen sieht eine Behandlung des Erzes mit Schwefelsäure sowie eine Überführung in eine Lösung von lösbaren Sulfaten vor, wobei das Erz unter Zusatz von Schwefelsäure granuliert wird, die Granalien bei Temperaturen von 250-450°C für 1-2 Stunden in ein oder zwei Stufen sulfatisiert werden, anschließend eine Auslaugung der Nickelsulfate oder anderer Metalle mit Wasser durchgeführt wird, und nachfolgend die Metalle aus der Lösung anhand von bekannten Verfahren ausgeschieden werden. Dabei wird die erste Stufe bei Temperaturen von 250-300°C und die zweite Stufe bei Temperaturen von 350-450°C durchgeführt, die Sulfatisierung der Granalien erfolgt bei einem stöchiometrischen Verhältnis der Schwefelsäure. Ein zweites Verfahren zur Behandlung von oxydischen Nickel - und Kobalterzen sieht ebenfalls eine Behandlung der Erze mit Schwefelsäure sowie eine Überführung in eine Lösung von lösbaren Sulfaten vor, wobei das Erz unter Zusatz

von Schwefelsäure in einem stöchiometrischen Verhältnis granuliert wird, die Granalien bei Temperaturen von 650-700° C für eine Dauer von 2,5-3,0 Stunden ausgeglüht werden, und danach eine Auslaugung mit Wasser durchgeführt wird. Das Ausglühen der Granalien wird bis zu einem Gehalt von lösbaren Eisen in einem Bereich von 1,0-3,9 % durchgeführt, die Granalien werden vor dem Ausglühen bei Temperaturen von 200-250° C im Laufe einer Stunde sulfatisiert. Ein drittes Verfahren zur Behandlung von oxydischen Nickel - und Kobalterzen sieht auch eine Behandlung der Erze mit Schwefelsäure sowie eine Überführung in eine Lösung von lösbaren Sulfaten vor, wobei das Erz unter Zusatz von Schwefelsäure granuliert wird, die Granalien unter einer Atmosphäre von Gasen ausgeglüht werden, welche bei der Oxidation von elementarem Schwefel oder Sulfiden mit in der Luft enthaltenem Wasserstoff gewonnen werden, wobei in einem weiteren Schritt die Gase zusammen mit den beim Ausglühen der Granalien ausscheidenden Schwefeloxiden zur Herstellung von Schwefelsäure weiterverwendet werden, und die Granalien zur Auslaugung mit Wasser weitergeleitet werden.

EP 1 666 614 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Nickel und Kobalt aus Erzen und kann bei der Behandlung von oxydischen Nickel -und Kobalterzen Anwendung finden.

[0002] Es sind Verfahren zur Hochdruckauslaugung oxydischer Erze durch Verwendung von Schwefelsäure bekannt. Gemäß einem solchen Verfahren wird beispielsweise im Mao Bey Werk die Erztrübe, die 45 % vom Hartstoff enthält, in Heihsäulen mittels Direktampf aufgewärmt und anschließend wird die Erztrübe in einer Kolonne bestehend aus vier Dampf-Aufzug-Autoklaven ausgelaugt. Die Behandlung wird bei Temperaturen von 240-250°C unter einem Druck von etwa 4,0 MPa durchgeführt. Die hierfür erforderliche, 98%ige Schwefelsäure von etwa 240 kg/t Erz wird in den ersten Autoklav gebracht. Das Vermischen in den Autoklaven erfolgt mittels Direktampf. Die Laugungszeit beträgt 1-2 Stunden, dabei gehen etwa 95 % Nickel und Kobalt in eine Lösung über (Reznik I.D., Ermakov G.P., Schneerson Ja.M. Nickel. M.: OOO «Wissenschaft und Technologien», 2001. Band 2: Oxydische Nickelerze). Zu den Nachteilen des Prozesses zählen die hohen Kosten der Ausrüstung zur Hochdruckauslaugung sowie die komplizierte Handhabung der Autoklaven.

[0003] Am nächsten zu der vorgeschlagenen technischen Lösung kommt ein aus US 6 379 637 bekanntes Verfahren zur Gewinnung von Nickel und Kobalt durch eine Auslaugung von Nickellateriterzen mit hohem Serpentinegehalt mittels Schwefelsäure unter Normaldruck. Nach diesem Verfahren wird unter Normaldruck Nickel und Kobalt aus dem feinerkleinerten, mit Wasser gemischten Erz (Erzgehalt 15-33 %) mittels Schwefelsäure bei Temperaturen von 80-100° C ausgelaugt. Der Verbrauch von Schwefelsäure beträgt 80-100 % vom Gewicht des Trockenerzes. Die Dauer der Auslaugung beträgt 1 Stunde. Es sind sieben Muster von Erz mit dem Gehalt von 1,92-3,34 % Nickel und 0,02-0,18 % Kobalt getestet worden. Die Auslaugung in die Lösung schwankte für Nickel im Bereich von 71-96 % und für Kobalt zwischen 95-97 %. Der Überschuß an Säure wird mit Kalk zur Teilausscheidung von Eisen neutralisiert (US-Patent 6,379,637; MPK 7 C 22 B 23/00. Direct atmospheric leaching of highly-serpentinized saprolitic nickel laterite with sulphuric acid. / Curlook Walter, Curlook W. //Veröffentlicht . 30.04.2002, NPK 423 /150.4.- Prototyp). Zu den Nachteilen des Verfahrens zählen der sehr hohe Verbrauch von Säure, der breite Schwankungsbereich bei der Nickelgewinnung aus verschiedenen Erzproben und außerdem die komplizierte Abtrennung des feinerkleinerten ausgelaugten Erzes von der Handelslösung.

[0004] Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil einer hohen Ausbeute bei der Gewinnung von Nickel und Kobalt aus oxydischem Erz, einer Verringerung des Verbrauchs an Schwefelsäure sowie eines Erhalts eines granulierten, sulfatisierten Produktes auf, welches sich leicht weiter verarbeiten lässt.

[0005] Das oben genannte technische Ergebnis wird gemäß einem ersten erfindungsgemäßen Verfahren zur Behandlung von oxydischen Nickel - und Kobalterzen, welches eine Behandlung des Erzes mittels Schwefelsäure sowie eine Überführung in eine Lösung von löslichen Sulfaten vorsieht, dadurch erreicht, dass das Erz unter Zusatz von Schwefelsäure granuliert wird, wobei die Granalien bei Temperaturen von 250-450°C für eine Dauer von 1-2 Stunden in ein oder zwei Stufen sulfatisiert werden, und anschließend eine Auslaugung von Nickelsulfaten und anderen Metallen mittels Wasser durchgeführt wird. Anschließend werden die Metalle aus der Lösung durch aus dem Stand der Technik grundsätzlich bekannte Verfahren ausgeschieden. Die erste Stufe wird vorzugsweise bei Temperaturen von 250-300°C durchgeführt, die zweite bei Temperaturen von 350-450°C.

[0006] Die Sulfatisierung der Granalien wird vorzugsweise bei einem stöchiometrischen Verhältnis der Schwefelsäure zu den löslichen Verbindungen durchgeführt. Als Ergebnis der Granulierung von oxydischem Nickelerz unter Zusatz von Schwefelsäure wird eine gute Vermischung der genannten Schicht-Komponenten gewährleistet. Die Sulfatisierung in festem Zustand führt zu einem intensiven Zusammenwirken der Schwefelsäure mit den auszulauenden Wertmetallen (Nickel und Kobalt sind keine Edelmetalle odgl., sondern zählen zu den Übergangsmetallen; Hier muss der ursprüngliche Begriff geklärt werden) unter Bildung der wasserlöslichen Sulfate.

[0007] Das zuvor genannte technische Ergebnis wird gemäß einem zweiten erfindungsgemäßen Verfahren zur Behandlung der oxydischen Nickel - und Kobalterze, welches ebenfalls eine Behandlung des Erzes mittels Schwefelsäure sowie eine Überführung in eine Lösung von löslichen Sulfaten vorsieht, dadurch erreicht, dass Erz unter Zusatz von Schwefelsäure in stöchiometrischem Verhältnis granuliert wird, die Granalien bei Temperaturen von 650-700°C im Laufe von 2,5-3,0 Stunden durchgeglüht werden, und anschließend eine Auslaugung mittels Wasser durchgeführt wird. Nachfolgend werden die Metalle aus der Lösung anhand von bekannten Verfahren ausgeschieden.

[0008] Dabei wird vorzugsweise das Ausglühen der Granalien bis zu einem Eisengehalt im Bereich von 1,0-3,9 % durchgeführt. Zur Erhöhung des Grads der Auslaugung von Nickel werden die Granalien vorzugsweise vor dem Ausglühen bei Temperaturen 200-250° C für einen Zeitraum von einer Stunde sulfatisiert. Aus den ausgeglühten Granalien mit einem Gehalt an löslichem Eisen zwischen 1,0-3,9 % werden Nickel und Kobalt in einer Menge jeweils von 92-96 % und 93-95 % ausgelaugt. Dabei erfolgt keine wesentliche Zerstörung der Granalien, was die Abtrennung der Lösung vom festen ausgelaugten Rest wesentlich erleichtert.

[0009] Das technische Ergebnis wird gemäß einem dritten erfindungsgemäßen Verfahren zur Behandlung von oxydischen Nickel - und Kobalterze, welches eine Behandlung des Erzes mittels Schwefelsäure sowie eine Überführung in eine Lösung von löslichen Sulfaten umfasst, auch dadurch erreicht, dass das Erz unter Zusatz von Schwefelsäure

granuliert wird, die Granalien in einer Atmosphäre von Gasen ausgeglüht werden, welche bei der Oxidation von elementarem Schwefel oder Sulfiden mit in der Luft enthaltenem Wasserstoff gewonnen werden, und anschließend die Gase zusammen mit den beim Ausglühen der Granalien ausscheidenden Schwefeloxiden zur Herstellung von Schwefelsäure verwendet, und die Granalien zur Auslaugung mit Wasser weitergeleitet werden. Die in den Ofen als Wärmeträger zugeführten Schwefeloxide sulfatisieren zusätzlich die Nickel und Kobalt-Oxide, was zur Erhöhung des Grads der Auslaugung der genannten Metalle in die Lösung beiträgt. Nach dem Auslaugen der Granalien mittels Wasser werden die Metalle aus der Lösung anhand von bekannten Verfahren ausgeschieden.

[0010] Im Nachfolgenden sind Ausführungsbeispiele eines Verfahrens gemäß einem Prototypen sowie des ersten oben genannten erfindungsgemäßen Verfahrens im Detail beschrieben.

Beispiel 1 (gemäß Prototyp)

[0011] In eine Wassertrübe eines oxidierten Konzentrates (Zusammensetzung: 20 %, 1,25 Ni; 0,44 Co; 17,9 Fe) mit einem Verhältnis fester Stoffe : Flüssigkeit = 1:3 wurde Schwefelsäure (in einer Umrechnung für 100 %) in einem Verhältnis von 0,92 t Schwefelsäure/1 t Erz zugegeben. Eine überschlägige Berechnung ergibt, dass zur Überführung der im Erz enthaltenen Metalle (Ni, Co, Fe, Mg usw.) in Sulfate nach dem stöchiometrischen Verhältnis Säure in einem Verhältnis 0,5-0,55 t/t Erz zugeführt werden muss. Somit überschreitet der tatsächliche Verbrauch von Säure um 1,67-1,84 mal den stöchiometrisch erforderlichen Wert. Die Auslaugung wurde bei Temperaturen 90°C im Laufe einer Stunde durchgeführt. In die Lösung wurde %, 37,9 Ni; 19,1 Co; 21,0 Fe extrahiert.

Beispiel 2

[0012] Oxydisches Nickelerz (vgl. Beispiel 1) wurde unter Zusatz von 0,53-0,60 t Schwefelsäure / t Erz granuliert, die Granalien wurden bei Temperaturen von 200° C im Laufe von 1-2 Stunden behandelt (sulfatisiert). Danach wurde eine Auslaugung der Granalien mit Wasser im Verhältnis H:F = 1:3 während eines Zeitraums von 3 Stunden durchgeführt. Die Temperatur während der Auslaugung lag bei 70-80°C wobei die Wärme der heißen Granalien verwendet wurde. Bei der Auslaugung sind die Granalien zerfallen. Die Ergebnisse der Auslaugung sind in Tabelle 1 angeführt.

Beispiel 3

[0013] Oxydisches Nickelerz (vgl. Beispiel 1) wurde unter Zusatz von Schwefelsäure (0,5-0,53 t./t.) granuliert, die gewonnenen Granalien wurden bei Temperaturen von 150 bis 400° C im Laufe von 2 Stunden sulfatisiert. Dann wurde die Auslaugung der Granalien mit Wasser (H:F = 1:3, 90° C, 3 Stunden) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angeführt.

[0014] Wie aus den in Tabelle 2 angeführten Daten ersichtlich ist, führt eine Erhöhung der Temperatur während der Sulfatisierung auf über 300° C zu einer Verringerung des Überführungsgrades von Nickel und Kobalt in deren Sulfate und zu einer geringeren Auslaugung in die Lösung. Diese Tatsache lässt sich durch den Abbau der Schwefelsäure während der Sulfatisierung durch Erhöhung der Temperatur über die Siedetemperatur der Schwefelsäure (330°C) erklären. Als optimal ergibt sich demzufolge eine Temperatur im Bereich von 250-300°C, vorzugsweise von 300° C.

Beispiel 4

[0015] Oxydisches Nickelerz (vgl. Beispiel 1) wurde unter Zusatz von Schwefelsäure (0,52-0,60 t./t.) granuliert. Die gewonnenen Granalien wurden folgenderweise granuliert: eine Stunde lang wurden sie bei einer Temperatur von 250°C gehalten, danach wurde die Temperatur auf 350-450°C erhöht und die Granalien wurden dann noch eine Stunde lang gehalten. Die Auslaugung der sulfatisierten Granalien wurde mit Wasser (H:F = 1:3, 70°C, 3 Stunden) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 angeführt. Außer Nickel, Kobalt und Eisen enthielten die Lösungen gr./l. 0,64 Mn; 1,79 Cr; 2,0-3,0 Al; 5,5-6,0 Mg.

[0016] In dieser Variante bilden sich in der ersten Stufe der Sulfatisierung bei Temperaturen von 250°C Nickel-, Kobalt- und Eisensulfate, in der zweiten Stufe bei Temperaturen von 350-450°C laufen Austauschreaktionen zwischen Nickel- und Kobaltoxyden und Eisensulfid ab, wovon eine Verringerung der Auslaugung von Eisensulfid in die Lösung zeugt.

[0017] Die optimale Temperatur der zweiten Stufe der Sulfatisierung beträgt 350-450° C. Wie aus den angeführten Beispielen 2 bis 4 ersichtlich ist, wird im Ergebnis des vorgeschlagenen Verfahrens in die Lösung bis 92- 94 % Nickel und Kobalt, 55-64 % Eisen sowie Chrom, Mangan, Magnesium und Aluminium ausgelaut. Die genannten Metalle können aus der Lösung anhand von bekannten Verfahren ausgeschieden werden. In allen angeführten Beispielen zerfallen die Granalien bei ihrer Auslaugung, wodurch auf eine Zerkleinerung verzichtet werden kann.

[0018] Ein wesentlicher technischer Vorteil des zuvor beschriebenen ersten erfindungsgemäßen Verfahrens zur Behandlung oxydischen Nickelerzes besteht in der deutlicher Verringerung des Verbrauchs von Schwefelsäure. Für die

Durchführung der genannten Verfahrensschritte

- Granulieren des Erzes unter Zusatz von Schwefelsäure
- Sulfatisieren der Granalien, vorzugsweise unter einer Temperatur von 250-450° C für eine Dauer von 1 bis 2 Stunden in ein oder zwei Stufen, und
- Auslaugung von Nickelsulfaten und anderen Metallen mittels Wasser, sowie
- anschließendes Ausscheiden der Metalle aus der Lösung durch ein bekanntes Verfahren,

kann eine konstruktiv einfachere sowie wesentlich preiswertere und in Handhabung im Vergleich mit den bisher verwendeten Autoklaven viel einfacher handhabbare Ausrüstung eingesetzt werden, welche beispielsweise Granulatoren, Drehrohrofen und der gleichen umfasst. Dabei wird eine hohe Ausbeute bei der Gewinnung von Nickel, Kobalt und anderen Metallen erreicht. Es wird eine hohe Komplexität bei der Nutzung der Rohstoffe erreicht.

[0019] Im Nachfolgenden sind weitere Beispiele, welche unter Durchführung des zweiten erfindungsgemäßen Verfahrens erreicht wurden, detailliert beschrieben.

Beispiel 5

[0020] Oxydisches Nickelerz (vgl. Beispiel 1) wurde unter Zusatz von Schwefelsäure in einem Verhältnis von 0,49-0,59 t Säure/t Erz granuliert. Die Granalien wurden in einen bis zu einer Temperatur von 650° C erhitzten Muffelofen eingebracht, in dem die Granalien im Laufe von 3,5 Stunden ausgeglüht wurden. Nach dem Ausglühen wurden die Granalien mit Wasser im Verhältnis H:F = 1:3 im Laufe von 3 Stunden ausgelaugt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 angeführt. Demzufolge führt ein hoher Restgehalt von über 3,9 % Fe von lösbaren Eisensulfiten in dem granulierten ausgeglühten Produkt zu der Zerstörung der Granalien bei der Auslaugung von Metallen.

Beispiel 6

[0021] Oxydisches Nickelerz (vgl. Beispiel 1) wurde unter Zusatz von Schwefelsäure in einem Verhältnis von 0,35-0,51 t Säure/t Erz granuliert und während der thermischen Behandlung im Muffelofen dem folgendem Modus unterzogen: Erhitzung bis 200° C (0,5 Stunden) - Sulfatisierung bei einer Erhitzung von 200 bis 250° C (1 St.) - Ausglühen der Granalien bei einer Erhitzung von 250 bis 700° C (3,5 St.). Die gewonnenen Granalien wurden mit Wasser im Verhältnis H:F = 1:3 im Laufe von 3 Stunden ausgelaugt. Die Ergebnisse der Experimente sind in der Tabelle 5 angeführt.

[0022] Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ist die Auslaugung von Nickel in die Lösung unter gleichem Verbrauch an Schwefelsäure wie in Beispiel 2 (0,49 t-/t.), auf 92,8-96,0 % gestiegen. Dieses Ergebnis lässt sich mit der Einführung der zusätzlichen Sulfatisierung bei 200-250° C für einen Zeitraum von einer Stunde erklären.

Beispiel 7

[0023] Oxydisches Nickelerz (vgl. Beispiel 1) wurde unter Zusatz von Schwefelsäure in einem Verhältnis von 0,47 t Säure/t Erz granuliert. Die gewonnenen Granalien wurden in einem Drehrohrofen im Laufe von 2,3-3,0 Stunden bei Temperaturen 600 - 750° C ausgeglüht, danach wurden sie mit Wasser im Verhältnis H:F = 1:3 während eines Zeitraums von 3 Stunden ausgelaugt. Die Ergebnisse der durchgeführten Experimente sind in der Tabelle 6 angeführt.

[0024] Das Vermischen der Granalien während des Verfahrensschritts ihres Ausglühens im Drehrohrofen trägt zu der kompletten (vgl. Tab. 5 und 6) und schnellen Zersetzung des Eisensulfates bei. Die besten Ergebnisse bei der Auslaugung von Nickel in die Lösung bei der Auslaugung werden bei einer Ausglüh-Temperatur von 650° C erzielt. Eine weitere Erhöhung der Temperatur (bis 700° C) führt zu einer völligen Zersetzung des Eisensulfats und, anscheinend, zu einer Teilabschirmung der Nickelverbindungen. Infolgedessen lässt sich eine Verringerung der Auslaugung von Nickel beobachten. Somit muss der Restgehalt an lösbarem Eisen in den ausgeglühten Granalien (in Form von Sulafat) 1,0-3,9 % betragen, um Granalien zu gewinnen, die gegen die Zerstörung im Laufe der Auslaugung beständig sind, und um gleichzeitig eine hohe Auslaugung von Nickel und Kobalt in die Lösung zu sichern. Wie aus den angeführten Beispielen 6-8 ersichtlich ist, wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Ergebnis der Auslaugung bei einer relativ niedrigen (6,4-25,8 %) Gewinnung von Eisen bis 92-96 % Nickel sowie bis 93-95 % Kobalt in die Lösung extrahiert. Die gewonnenen ausgeglühten Granalien sind gegen eine Zerstörung während der Auslaugung der Metalle beständig.

[0025] Ein wesentlicher technischer Vorteil des zweiten erfindungsgemäßen Verfahrens zur Behandlung von oxydischem Nickelerz besteht darin, dass als Ergebniss der Granulierung von oxydischem Nickelerz unter Zusatz von Schwefelsäure sowie der Sulfatisierung in festem Zustand und des Ausglühens der Granalien ein sehr intensives Zusammenwirken der Schwefelsäure mit den auszulauenden Wertmetallen (Nickel und Kobalt sind keine Edelmetalle odgl., sondern zählen zu den Übergangsmetallen; Hier muss der ursprüngliche Begriff geklärt werden) unter Bildung wasserlöslicher Sulfate sichergestellt wird. Der Verbrauch an Schwefelsäure verringert sich bis zum erforderlichen stöchiometri-

schen Verhältnis für die Reaktion mit den im Erz enthaltenen und mit der Säure zusammenwirkenden Metalloxyden. Das Ausglühen der Granalien erlaubt nicht nur wesentlich die Menge an Eisen zu verringern, welches bei der Auslaugung in die Lösung übergeht, sondern auch Granalien bei der Auslaugung der Metalle zu gewinnen, die gegen Zerstörung beständig sind (bei einem Gehalt an lösbarem Eisen im Bereich von 1,0-3,9 %), wodurch die darauffolgende Abtrennung der Warenlösung vom ausgelaugten Erz wesentlich erleichtert wird.

[0026] Für die Durchführung der genannten Verfahrensschritte kann eine konstruktiv einfachere sowie wesentlich preiswertere und in der Handhabung bessere Ausrüstung, als die bekannten Autoklaven eingesetzt werden.

[0027] Weiterhin sind Beispiele welche unter Verwendung des dritten erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt wurden, angeführt.

Beispiel 8

[0028] Oxydisches Nickel -und Kobalterz (vgl. Beispiel 1) wurde unter Zusatz von Schwefelsäure in einem Verhältnis von 0,47 t Säure/t Erz granuliert. Die Granalien wurden im Drehrohrföhrer bei einer Temperatur des Verbrennungsgases von 750° C während eines Zeitraums von 3,0 Stunden ausgeglüht. Nach dem Ausglühen wurden die Granalien mit Wasser im Verhältnis H:F = 1:3 im Laufe von 3 Stunden ausgelaugt. In die Lösung sind %: 91,3 Ni; 95,0 Co; 25,8 Fe ausgelaugt worden.

[0029] Die Abgase enthielten bis zu 0,16 % Schwefeloxid (SO₂), welches durch Zersetzung des durch Zusammenwirkung der Schwefelsäure mit Eisenoxid gebildeten Eisensulfats während dessen Ausglühens, sowie durch Verdunstung von freiem Schwefel aus den Granalien entstanden ist.

[0030] Somit führt die thermische Behandlung der Granalien zu einer deutlichen Erhöhung der Ausbeute an Nickel und Kobalt bei der Auslaugung des Abbrandes. Jedoch können die in die Gasphase übergehende Schwefeloxide wegen ihrer niedrigen Konzentration praktisch nicht verwertet werden, müssen aber dennoch neutralisiert werden.

Beispiel 9

[0031] Oxydisches Nickelerz (vgl. Beispiel 1) wurde unter Zusatz von Schwefelsäure in einem Verhältnis von 0,49 t Säure/t Erz granuliert. Die Granalien wurden in einen Ofen eingebracht und bei Temperaturen von 650-700°C für einen Zeitraum von 3,0 Stunden in einem Gasstrom ausgeglüht, der 10 % Schwefeldioxid enthält, welches bei der Verbrennung von elementarem Schwefel (650° C) oder Eisensulfid (700° C) gewonnen wurde. Die Granalien wurden nach dem Ausglühen mit Wasser im Verhältnis H:F = 1:3 im Laufe von 3 Stunden ausgelaugt. Die Ergebnisse, die bei der Auslaugung der Metalle erzielt wurden sind in der Tabelle 7 angeführt.

[0032] Aus dem Vergleich der Ergebnisse, die in den Beispielen 1, 8, 9, angeführt sind, ist ersichtlich, dass die Anwesenheit von Schwefeldioxid in der Gasatmosphäre während des Ausglühens zu einer nicht erheblichen Erhöhung der Extrahierung von Nickel in die Lösung führt.

[0033] Durch thermodynamische Berechnungen kann jedoch nachgewiesen werden, dass die Wärme, die bei der Oxidation derjenigen Menge an Schwefel mit in der Luft enthaltenem Wasserstoff entsteht, die letztendlich für die Herstellung der bei der Granulierung erforderlichen Schwefelsäure benötigt wird, größer ist, als für das Ausglühen der Granalien erforderlich. Dies erlaubt, kostspielige Kohlenwasserstoffe, welche bisher als Brennstoffe zur Wärmezufuhr verwendet wurden, durch Schwefel zu ersetzen.

[0034] Der zusätzliche technische Vorteil des dritten erfindungsgemäßen Verfahrens zur Behandlung von oxydischen Nickel - und Kobalterze besteht darin, dass als Ergebnis der Granulierung von Erz unter Zusatz von Schwefelsäure und als Ergebnis des Ausglühens der Granalien unter einer Gasatmosphäre, die bei der Verbrennung von Schwefel oder Sulfiden entsteht, folgendes erreicht wird:

- Die aus einer Reaktion der oben genannten Gase entstehende und darin enthaltene Wärme wird innerhalb des Prozesses wirksam genutzt, wodurch auf den Einsatz kostspieliger Kohlenwasserstoffe als Brennstoffe zur Wärmezufuhr verzichtet werden kann.
- Die Anzahl der bei dieser Technologie verwendeten Ausrüstung wird verringert. Anstelle einer extra für den Glühofen zu montierenden Brennkammer sowie von Gasreinigungssystemen wird der Ofen selbst für die Verbrennung von Schwefel oder Sulfiden sowie für die Reinigung der Abgase von Schwefelsäureprodukten und -anteilen genutzt.
- Die gasförmigen Zersetzungsprodukte von Eisensulfat werden verwertet.

EP 1 666 614 A2

Tabelle 1 Abhängigkeit der Auslaugung der Metalle in die Lösung vom Verbrauch der Säure und der Dauer der Sulfatisierung der Granalien.

Verbrauch H_2SO_4 , t./t.	Zeit, St.	Auslaugung in die Lösung, %		
		Ni	Co	Fe
0,53	1	80,0	79,1	63,7
0,60	2	83,2	82,9	74,7

Tabelle 2 Abhängigkeit der Auslaugung der Metalle in die Lösung von der Temperatur während der Sulfatisierung

Temperatur der Sulfatisierung, °C	Auslaugung in die Lösung, %		
	Ni	Co	Fe
150	77,3	75,3	58,3
200	82,5	80,1	59,0
250	88,8	87,7	63,1
300	93,0	90,1	63,0
350	89,0	87,1	63,3
450	87,5	86,0	62,0

Tabelle 3 Abhängigkeit der Auslaugung der Metalle in die Lösung von der Temperatur während der 2. Stufe der Sulfatisierung

Verbrauch H_2SO_4 , t./t.	Temperatur, °C		Auslaugung in die Lösung		
	1. Stufe	2. Stufe	Ni	Co	Fe
0,60	250	-	88,6	87,1	63,2
0,55	250	350	92,8	91,9	58,6
0,59	250	400	90,9	89,9	56,9
0,52	250	450	93,9	92,0	55,6

Tabelle 4 Auswirkung des Verbrauches von H_2SO_4 auf die Qualität der ausgeglühten Granalien

Verbrauch H_2SO_4 t./t.	Auslaugung in die Lösung, %			Gehalt Lösung. Fe in Granalien, %	Verhalten der Granalien bei der Auslaugung
	Ni	Co	Fe		
0,59	84,0	95,0	38,4	5,6	zerfallen
0,56	88,8	95,5	27,0	4,1	teilweise zerfallen
0,49	88,8	89,4	25,8	3,9	nicht zerfallen

Tabelle 5 Auswirkung des Verbrauchs von H_2SO_4 auf die Auslaugung der Metalle bei Einführung einer Zwischensulfatisierung

Verbrauch H_2SO_4 , t./t.	Auslaugung B Lösung, %		
	Ni	Co	Fe
0,35	68,8	74,4	0,5
0,48	92,8	90,7	12,2

Tabelle fortgesetzt

Verbrauch H2804, t./t.	Auslaugung B Lösung, %		
	Ni	Co	Fe
0,51	96,0	93,0	18,8

Tabelle 6 Ergebnisse des Ausglühens der Granalien im Drehrohrföfen

Temperatur °C	Auslaugung B Lösung, %			Gehalt Lösung. Fe in Granalien, %	Gralien bei der Auslaugung
	Ni	Co	Fe		
600	86,4	95,2	27,4	4,1	teilweise zerfallen
650	95,2	93,0	23,8	3,6	unwesentlich zerfallen
700	92,0	95,3	6,4	1,0	Nicht zerfallen
750	2,2	4,6	0,1	0,004	Nicht zerfallen

Tabelle 7 Ergebnisse des Ausglühens unter SO₂ Atmosphäre

Temperatur, °C	Auslaugung in die Lösung, %		
	Ni	Co	Fe
650	91,4	95,5	27,0
700	93,2	95,0	24,8

Patentansprüche

- Verfahren zur Behandlung oxydischer Nickel - und Kobalterze, umfassend eine Behandlung von Erz mit Schwefelsäure sowie eine Überführung in eine Lösung von lösbaren Sulfaten,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Erz unter Zusatz von Schwefelsäure granuliert wird, die Granalien bei Temperaturen von 250-450° C im Laufe von 1 bis 2 Stunden in ein oder zwei Stufen sulfatisiert werden, und anschließend eine Auslaugung der Nickelsulfate oder anderer Metalle mit Wasser durchgeführt wird, wobei nachfolgend die Metalle aus der Lösung anhand von bekannten Verfahren ausgeschieden werden.
- Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die erste Stufe bei Temperaturen von 250-300° C und die zweite Stufe bei Temperaturen von 350-450° C durchgeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Sulfatisierung der Granalien unter stöchiometrischem Verhältnis der Schwefelsäure durchgeführt wird.
- Verfahren zur Umarbeitung oxydischer Nickel - und Kobalterze, umfassend eine Behandlung von Erz mit Schwefelsäure sowie eine Überführung in eine Lösung von lösbaren Sulfaten,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Erz unter Zusatz von Schwefelsäure in einem stöchiometrischen Verhältnis granuliert wird, die Granalien danach bei Temperaturen von 650 - 700° C für einen Zeitraum von 2,5 bis 3,0 Stunden ausgeglüht werden, und anschließend mit Wasser ausgelaugt werden.
- Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Ausglühen der Granalien bis zu einem Gehalt von lösbarem Eisen im Bereich von 1,0-3,9 % durchgeführt

wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet,

dass die Granalien vor dem Ausglühen bei Temperaturen 200-250° C für einen Zeitraum von einer Stunde sulfatisiert werden.

7. Verfahren zur Behandlung oxydischer Nickel - und Kobalterze, umfassend eine Behandlung von Erz mit Schwefelsäure sowie eine Überführung in eine Lösung von lösbaren Sulfaten,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Erz unter Zusatz von Schwefelsäure granuliert wird, die Granalien in einer Atmosphäre von Gasen ausgeglüht werden, welche bei der Oxidation von elementarem Schwefel oder Sulfiden durch in der Luft enthaltenen Wasserstoff entstehen, und anschließend die Gase zusammen mit den beim Ausglühen der Granalien ausscheidenden Schwefeloxiden zur Gewinnung von Schwefelsäure weiterverwendet und die Granalien einer Auslaugung mit Wasser zugeführt werden.