



⑫A **Terinzagelegging** ⑪ **8204940**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze ter bereiding van een ferronikkelconcentraat.**
- ⑤1 Int.Cl³: C22B 5/00, C22B 23/02, C21B 15/00.
- ⑦1 Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.
- ⑦4 Gem.: Drs. A.T. Puister c.s.
Postbus 302
2501 CH 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8204940.
- ②2 Ingediend 22 december 1982.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 juli 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

WERKWIJZE TER BEREIDING VAN EEN
FERRONIKKELCONCENTRAAT

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van een ferronikkelconcentraat door reductie van een lateritisch nikkel en ijzer houdend erts.

Commerciële winning van nikkel uit lateritische nikkel en ijzer houdende ertsen wordt op grote schaal toegepast voor zover het daarbij gaat om ertsen met een nikkel gehalte van meer dan 1,5% gew. Moeilijker is echter de winning wanneer het nikkelgehalte in het erts daar beneden ligt. Dit heeft in de praktijk veelal tot gevolg dat in mijnen waar men met een variërend nikkelgehalte te maken heeft, de ertsen die minder dan 1,5% gew. nikkel bevatten terzijde worden gezet en alleen het rijkere erts wordt geëxploiteerd. Derhalve wordt gezocht naar methoden om nikkel toch te kunnen winnen op een geschikte wijze uit de bedoelde armere ertsen.

Het zou aantrekkelijk zijn het oxidische nikkel in het erts te reduceren tot nikkel of ferronikkel en het gewenste produkt van het overgrote deel van het nevingesteente te bevrijden met behulp van magnetische scheiding. Voorwaarde tot succes daartoe is evenwel dat de reductie moet worden uitgevoerd onder zodanige omstandigheden dat deeltjesgroei van de metallische fase optreedt totdat een zodanige deeltjesgrootte is bereikt dat magnetische scheiding inderdaad doelmatig kan verlopen.

Gevonden werd nu dat de gewenste deeltjesgroei kan optreden wanneer de reductie wordt uitgevoerd 1° bij hoge temperaturen, 2° in aanwezigheid van een zwavelverbinding en 3° met een CO en CO₂ houdend gasmengsel waarin de CO/CO₂ verhouding tussen kritische grenzen ligt. Het reduceren met een gasmengsel houdt in dat de werkwijze is onderscheiden van het bekende segregatie-procédé dat stoelt op het principe van precipitatie van nikkel op toegevoegde koolstofdeeltjes die in het procédé als reductiemiddel, tezamen met metaalchloride-toeslagen worden ingebracht.

De uitvinding betreft een werkwijze ter bereiding van een ferronikkelconcentraat door reductie van een lateritisch erts, dat 0,25 tot 1,5% gew. nikkel en 10 tot 50% ijzer bevat, bij een temperatuur van 920 tot 1120°C in aanwezigheid van een zwavel-
5 verbinding met een gasmengsel dat CO en CO₂ bevat in een verhouding van 60:40 tot 100:0, waarna het reactieproduct wordt vermalen en magnetisch gescheiden waarbij een magnetische fraktie wordt gewonnen die ten hoogste 35% van de in het erts aanwezige hoeveelheid ijzer bevat.

10 De genoemde limiet houdt in dat men de reductie slechts zover moet voortzetten dat de conversie van ijzeroxide in nulwaardig ijzer beneden een bepaalde maximumwaarde blijft. Bij voorkeur zal een maximumwaarde van 25% worden aangehouden. Het gaat er bij de uitvinding namelijk in de eerste plaats om dat het
15 oxidische nikkel zoveel mogelijk in nulwaardig nikkel wordt omgezet, het belang van de reductie van ijzer is daaraan ondergeschikt en volledige reductie tot nulwaardig ijzer wordt vermeden omdat dit alleen maar een onnodige complicatie zou betekenen. Door variatie van de verhouding van CO en CO₂ in het reducerend
20 gasmengsel kan de selectiviteit van de reductie (= preferentiële reductie van nikkel ten opzichte van reductie van ijzer) worden gevarieerd: hoe kleiner die verhouding, hoe hoger de selectiviteit. Anderzijds neemt de opbrengst van nulwaardig nikkel in de magnetische fraktie af (en neemt dus het verlies aan nikkel toe)
25 bij afname van de CO/CO₂ verhouding tot waarden beneden de grens van 60:40. De voorkeursverhouding ligt tussen 65:35 en 85:15. De totale hoeveelheid gasvormig reductiemiddel die met het erts in aanraking wordt gebracht ligt doorgaans tussen 2 en 20 mol CO per mol oxidisch nikkel, bij voorkeur tussen 5 en 15 mol. Het verdient
30 aanbeveling het gasmengsel niet te snel door, over, of langs het vermalen erts te voeren, daarom worden betrekkelijk matige gassnelheden en betrekkelijk lange reactietijden toegepast. Reactietijden tussen 0,5 en 7 uren hebben de voorkeur. Bij toepassing op grote schaal kan de reactietijd tot maximaal 3 uren
35 worden bekort. Geschikte reactietemperaturen zijn van 920°C tot

1120°C, bij voorkeur tussen 950 en 1050°C.

De zwavelverbinding heeft tot doel de deeltjesgroei van de metallische fase tijdens de reactie te bevorderen. Vele zwavelverbindingen kunnen worden toegepast zoals $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CuSO_4 ,
5 FeSO_4 of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Alkalimetaalsulfaten, aardalkalimetaalsulfaten, FeS_2 en FeS hebben bijzondere voorkeur. Goede voorbeelden daarvan zijn Na_2SO_4 , K_2SO_4 , BaSO_4 , CaSO_4 , vooral de eerstgenoemde verbinding is uitermate geschikt. Geschikte hoeveelheden zwavelverbinding liggen tussen 1,5 en 10% gew., berekend
10 als zwavel op oxidisch ijzer, het voorkeursgebied is van 3 tot 7% gew.

De praktische toets waarmee kan worden vastgesteld of voldoende deeltjesgroei heeft plaatsgevonden is in feite het al dan niet welslagen der magnetische scheiding. Het is daarom niet
15 nodig de gewenste mate van deeltjesgroei uit te drukken in groei tot een bepaalde minimumgrootte van zeg 5 of 15 micrometer is overschreden. De vereiste minimumafmeting is bovendien niet voor alle ertsen dezelfde maar kan binnen betrekkelijk ruime grenzen variëren. Toch kan een minimumgrootte van 5 micrometer wel als
20 een algemeen gemiddelde richtlijn voor een te behalen succes worden gezien.

Aangezien de uitvinding tevens voorziet in de mogelijkheid tot het beïnvloeden van de selectiviteit van de reductiereactie zal het duidelijk zijn dat het nikkelgehalte in het verkregen
25 ferronikkel binnen betrekkelijk ruime grenzen kan worden gevarieerd. Doorgaans zal worden gestreefd naar ferronikkelsamenstellingen met een nikkel gehalte tussen 4 en 50% gew.

In de niet-magnetische fraktie wordt een gedeelte van de oorspronkelijk aanwezige ijzerverbindingen teruggevonden en het
30 merendeel van het nevangesteente. Het concentraat bevat dan ferronikkel en het overige nevangesteente. De hoeveelheid gesteente in het verkregen ferronikkelconcentraat ligt in de regel tussen 40 en 80% gew., het overige is dan het ferronikkel.

Verdere opwerking van het ferronikkelconcentraat kan op bekende wijze worden uitgevoerd.

Een bijkomend voordeel van de nieuwe werkwijze is dat in het uitgangsmateriaal eventueel aanwezige kobaltverbindingen vrijwel
5 kwantitatief in de magnetische fraktie worden verkregen.

VOORBEELD

Het nikkelerts, dat gebruikt is in de proeven, had na drogen bij 105°C de volgende chemische samenstelling en deeltjesgrootteverdeling:

Element	Analyse, % gew.	deeltjesgrootteverdeling
Ni	0,77	+ 90.10 ⁻⁶ _m : 1 %
Fe	40,2	+ 56.10 ⁻⁶ _m : 13 %
Si	7,5	+ 45.10 ⁻⁶ _m : 9 %
Al	4,5	+ 30.10 ⁻⁶ _m : 18 %
Cr	3,2	+ 20.10 ⁻⁶ _m : 13 %
Mg	0,4	- 20.10 ⁻⁶ _m : 46 %
Co	0,08	
Mn	0,93	
O	31,4	
Rest	9,0	

- 10 Het restgehalte werd bepaald door vaststellen van het gewichtsverlies dat optreedt bij verhitten van het erts gedurende 3 uren op 1000°C. In de experimenten werd 5 g erts gemengd met FeS of Na₂SO₄ en vervolgens in een alumina schuitje in een buisoven met een diameter van 4 cm geplaatst. De atmosfeer in de buisoven
15 werd vervangen door een CO/CO₂ gasmengsel, waarna de buisoven werd opgewarmd tot de reaktietemperatuur. Na het bereiken van de reaktietemperatuur werd onder doorvoer van een CO/CO₂ gasmengsel met een snelheid van 14 l/h nog enige tijd isotherm verwarmd, welke tijd als reaktietijd werd opgevat. Daarna werd de oven
20 afgekoeld tot kamertemperatuur onder dezelfde atmosfeer om reoxidatie te voorkomen. De resultaten van verschillende

experimenten als functie van een aantal parameters: reactie-temperatuur (T), CO/CO₂ verhouding in de gasatmosfeer, reactietijd (t) en de toeslag FeS of Na₂SO₄, worden weergegeven in Tabel I. Daarin is het percentage Ni en Fe opbrengst betrokken op 5 de hoeveelheden Ni en Fe in het uitgangsmateriaal. De opbrengst werd bepaald door microprobe analyse van de FeNi-fase en door chemische analyse die nulwaardig Ni of Fe van oxidisch Ni of Fe onderscheidt. Het Ni-gehalte van de FeNi-fase werd door microprobe analyse bepaald.

TABEL I

Proeven	T (°C)	t (h)	CO/CO ₂	toeslag (g per 100 g erts)	korrelgrootte FeNi(10 ⁻⁶ m)	Ni opbrengst in FeNi (%)	Fe opbrengst in FeNi (%)	Ni gehalte in FeNi (% gew.)
I	1000	0,5	70/30	-	< 1	30	8	5 - 9
II	1000	5	70/30	FeS 5	> 5	> 95	29	6
III	900*	5	70/30	FeS 5	< 1	~ 75	28	1 - 4
IV	800*	5	70/30	FeS 5	< 1	~ 15	15	2
V	1000	0,5	70/30	FeS 5	> 5	> 95	45	4
VI	1000	5	65/35	FeS 5	~ 5	80	6	20 - 25
VII	1000	5	55/45*	FeS 5	< 1	2	0,4	-
VIII	1000	0,5	70/30	Na ₂ SO ₄ 5	> 5	> 95	30	7
IX	1000	5	70/30	Na ₂ SO ₄ 5	> 5	> 95	20	8
X	1000	0,5	65/35	Na ₂ SO ₄ 5	> 5	87	6	25 - 30
XI	1000	5	65/35	Na ₂ SO ₄ 5	> 5	94	5	30 - 40
XII	1000	0,5	70/30	FeS 1	1	> 95	29	6
XIII	1000	0,5	70/30	FeS 10	> 5	> 95	26	5 - 7

* ter vergelijking

Vervolgens werden de proeven II, VI en IX op grotere schaal, doch overigens onder gelijke omstandigheden, herhaald ter bereiding van monsters elk in een hoeveelheid van 25 g.

De monsters werden gedurende 20 minuten vermalen na toevoegen van 9,5 g water per monster. Na magnetische scheiding werden de in Tabel II vermelde resultaten verkregen.

TABEL II

Monster	gewicht fractie		opbrengst in magnetische fractie t.o.v. uitgangsmateriaal van (%)	
	magnetische fractie (% gew.)	niet magnetische fractie (% gew.)	Ni	Fe
II	16	84	92	21
VI	7	93	70	5
IX	15	85	94	22

Magnetische scheiding van nat vermalen monsters volgens proeven I, III en IV, bleek te mislukken, d.w.z. er werd steeds minder dan 5% gew. magnetische fractie verkregen, terwijl de Ni-opbrengst in de magnetische fractie, betrokken op de hoeveelheid Ni in het oorspronkelijke erts minder dan 15% bedroeg.

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze ter bereiding van een ferronikkelconcentraat door reductie van een lateritisch erts dat 0,25 tot 1,5% gew. nikkel bevat en 10 tot 50% gew. ijzer, bij een temperatuur van 920 tot 1120°C, met een gasmengsel van CO en CO₂ in een verhouding
5 van 60:40 tot 100:0, in aanwezigheid van een zwavelverbinding, waarna het reactieprodukt wordt vermalen en magnetisch gescheiden, waarbij een magnetische fraktie wordt gewonnen die ten hoogste 35% van de in het erts aanwezige hoeveelheid ijzer bevat.
- 10 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat een CO/CO₂ verhouding van 65:35 tot 85:15 wordt toegepast.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de zwavelverbinding aanwezig is in een hoeveelheid van 1,5 tot 10 % gew., berekend als zwavel op oxidisch ijzer.
- 15 4. Werkwijze volgens conclusies 1 tot en met 3, met het kenmerk dat als zwavelverbinding FeS of FeS₂ wordt toegepast.
5. Werkwijze volgens conclusies 1 tot en met 3, met het kenmerk dat als zwavelverbinding een alkalimetaal of aardalkalimetaal-sulfaat wordt toegepast.
- 20 6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk dat natrium-sulfaat wordt toegepast.
7. Werkwijze volgens conclusies 1 tot en met 6, met het kenmerk dat een magnetische fraktie wordt gewonnen die minder dan 25% gew. van de in het erts aanwezige hoeveelheid ijzer bevat.
- 25 8. Werkwijze volgens conclusies 1 tot en met 7, met het kenmerk dat het erts in reactie wordt gebracht met 2 tot 20 mol CO per mol oxidisch nikkel.

ANRH04

8204940