



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 66651
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 19 11 1984
Patent meddelat

(51) Kv.M. /Int.Cl.³ C 22 B 23/04, 3/00

(21) Patentihakemus — Patentansökaning	751078
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	10.04.75
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	10.04.75
(41) Tallet julkaistiin — Blivit offentlig	12.10.75
(44) Nähcövtöklöpanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.07.84
(32)(33)(31) Pyydetty suoikeus — Begärd prioritet	11.04.74

Kanada(CA) 197458

- (71) Sherritt Gordon Mines Limited, Suite 2800, Commerce Court West, Toronto, Ontario, Kanada(CA)
- (72) Donald R. Weir, Fort Saskatchewan, Alberta, Verner B. Sefton, Edmonton, Alberta, Kanada(CA)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä metallien talteenottamiseksi metalliammiineja sisältävistä ammoniumsuolaliuoksista ioninvaihtohartsien avulla - Förfarande för tillvaratagande av metaller från metallaminer innehållande ammoniumsaltlösningar medelst jonbytarhartser

Tämä keksintö koskee metallien talteenottoa vesiliuoksista ioninvaihtotekniikan avulla. Aivan erityisesti keksintö koskee ioninvaihtomenetelmää liuoksessa kompleksisina ammiini-ioneina olevien metallien, kuten nikkelin, koboltin, kuparin, sinkin ja kadmiumin talteenottamiseksi.

Erilaisia menetelmiä tunnetaan ja on käytössä metallien talteenottamiseksi liuoksista, joissa metallit ovat liukoisina kompleksisina ammiineina. Useimmat näistä menetelmistä käsittävät metallien kemiallisen saostamisen joko selektiivisesti tai yhteissaostumina, mitä seuraa liuoksen ja/tai saostumien jatkokäsittely arvokkaiden reagenssien ja halutun metallin tai metallien ottamiseksi talteen erikseen. Sellaiset menetelmät ovat usein teknisesti mutkikkaita ja tuotteiden puhtaus on epätyytyttävä erityisesti silloin, kun käsiteltävät liuokset sisältävät monia erilaisia epäpuhtauksia, kuten on laita useimmilla liuok-

silla, jotka on saatu useita metalleja sisältävien malmien ja rikasteiden liuotuksesta. Sitäpaitsi useimmat näistä saostusmenetelmistä vaativat suuria määriä energiaa ja/tai suuria määriä kemiallisia reagensseja, joista monia ei voida elvyttää. Kustannuksiin vaikuttamisen lisäksi tämä aiheuttaa jäteongelmia, jotka voivat olla erityisen vakavia ottaen huomioon yhä kasvavassa määrin kiristyvät teollisuuden aiheuttamaa ympäristön saastumista koskevat asetukset.

On tunnettua, että metallit voidaan selektiivisesti uuttaa erilaatuisista liuoksista absorboimalla ioninvaihtohartsiin. Metallit voidaan sitten poistaa hartsista ja ottaa talteen liuoksesta, joka on suhteellisen vapaa lähtöliuoksen metalleihin liittyvistä epäpuhtauksista. Vaikka erilaisia ehdotuksia on tehty sellaisten ioninvaihtomenetelmien käyttämiseksi vaihtoehtona metallien talteenoton kemiallisille saostusmenetelmille, kohdataan vaikeuksia käytettäessä tätä tekniikkaa kaupallisessa mittakaavassa ammoniumsuolaliuoksissa kompleksisina ammiineina olevien metallien talteenottoon. Useimpien tunnettujen ioninvaihtoon perustuvien metallien talteenottotapojen pääasiallinen haitta on se, että ellei metalleja poisteta hartsista happamalla liuoksella, hartsin elvytys on epätäydellinen ja/tai olennaisesti täydelliseen hartsin elvytykseen tarvittavan liuoksen tilavuus on niin suuri, että metallin pitoisuus lopullisessa elvytysliuoksessa on liian matala metallin talteenottamiseksi taloudellisesti suoraan liuoksesta tunnetuilla menetelmillä. Happaman liuoksen käytöstä hartsin elvytykseen on seurauksena muita ongelmia siinä tapauksessa, että metalli on ladattu hartsiin ammoniakkipitoisesta metalliammiiniliuoksesta. Ensinnäkin, koska sekä metalli että sen kanssa kompleksina oleva ammoniakki absorboituvat ioninvaihtohartsiin, hapolla suoritetusta elvytyksestä on seurauksena, että kehitty suuria lämpöääriä ja muodostuu suuri määrä ammoniumsuolaa, erityisesti kun metalliammiinin koordinaatioluku ammoniakkiin on neljä tai enemmän. Tuloksena on, että suuria määriä ammoniakkia ja happoa kulutetaan elvytysmenetelmässä.

Hapolla suoritettavan elvytyksen toinen haitta on se, että joillakin hartseilla, jotka on ladattu ammoniakkipitoisesta ammiinisysteemistä, muutos metallilla latauksen ammoniakkipitoisesta systeemistä metallien poiston happamaan systeemiin aiheuttaa ioninvaihtohartsin olennaisia tilavuudenmuutoksia, mistä on tuloksena, että hartsi pyrkii murtumaan ja tulee suhteellisen vähäisen absorptio-regeneraatiokierrosten määrän jälkeen käyttökelvottomaksi.

Tämän keksinnön mukaan nämä ongelmat vältetään ja ioninvaihtotekniikkaa käytetään erityisen edullisesti kaupallisesti tarkoitukseenmukaisen ja taloudellisen menetelmän aikaansaamiseksi metallien talteenottamiseksi ammoniakkipitoisista ammoniumsuolojen vesiliuoksista, joissa metallit ovat kompleksisina ammiineina, joilla on koordinaatioluku ammoniakkiin vähintään kaksi: mainittu vesiliuos saatetaan kontaktiin ammonium-muodossa olevan kationisen ioninvaihtohartsin kanssa, jotta saataisiin aikaan mainitun hartsin lataus mainitusta liuoksesta kompleksisilla metalliammiini-ioneilla, erotetaan saatava liuos, jonka kompleksisen metalliammiinin ionipitoisuus on alentunut, mainitusta tuloksena muodostuvasta ladatusta hartsista ja saatetaan mainittu hartsi kontaktiin säännöstellyn tilavuusmäärän kanssa elvytykseen käytettävää ammoniumsuolan vesiliuosta, jonka ammonium-ioniväkevyys on vähintään kaksimolaarinen, ammoniakkiin ja metallien poistamiseksi mainitusta hartsista, säädetään ja suhtautetaan yhteen vapaan ammoniakkiin ("vapaa ammoniakki" tai " NH_3F " tarkoittaa yhdistymätöntä ammoniakkiä ja metalliammiini-ioneiksi yhdistynyttä ammoniakkiä) ja ammoniumsuolan pitoisuudet mainitussa elvytysliuoksessa sellaisiksi, että mainittu säännöstelty tilavuusmäärä elvytysliuosta on tehokas poistamaan olennaisen täydellisesti vapaan ammoniakkiin ja metallit hartsista.

Menetelmä perustuu sille havainnolle, että on mahdollista käsitellä metalliammiinia sisältäviä ammoniumsuolaliuoksia ioninvaihtoon käytettävässä metallin absorptiopiirissä ja sitten myöskin saada aikaan olennaisen täydellinen absorboituneen metallin poisto ennaltamäärätyllä tilavuusmäärällä ammoniumsuolaliuosta huolellisesti säätämällä ammonium-ionin, vapaan ammoniakkiin ja metallin pitoisuudet poistoliuoksessa sellaisiksi, että metallin tasapainoa vastaava lataus ioninvaihtohartsiin metallin poistoliuoksesta on alempi kuin hartsissa jo oleva metallin pitoisuus. Tämä vaikuttaa alentaen hartsin affiniteettia poistoliuoksen ammoniumsuolassa olevan metallin suhteen verrattuna siihen ammoniumsuolaliuokseen, josta metalli ladataan hartsiin, täten ajaen absorptio-regeneraatio-reaktioiden tasapainoa metallin desorption suuntaan. Tarkka tapa, jolla vapaan ammoniakkiin, ammonium-ionin ja metallien pitoisuudet säädetään ja suhteutetaan toisiinsa tietyssä tapauksessa toivotun tuloksen aikaansaamiseksi, riippuu lukuisista tekijöistä, mukaanlukien hartsiin ladattujen kompleksisten ammiini-ionien

vapaan ammoniakkin moolisuhteen metalliin ja metallien pitoisuuden hartsin elvytysvaiheessa tuotteena saatavassa liuoksessa. Yleensä, kuta korkeampi on hartsissa olevien kompleksisten ammiini-ionien $\text{NH}_3\text{F}/\text{metalli-moolisuhde}$, sitä alempi on NH_3F -pitoisuus, joka tarvitaan elvytysliuoksessa tietyn metallipitoisuuden saavuttamiseksi elvytysvaiheesta tuotteena saatavassa liuoksessa. Myöskin vaikka elvytysliuoksen NH_4^+ -ionin, metallien ja NH_3F :n toisistaan riippuen vaikuttavat liuoksen elvytystehoon, NH_3F :llä on verrattomasti voimakkain vaikutus kaikkia näitä komponentteja sisältävän liuoksen elvytyskykyyn. Täten keksintöä toteutettaessa hartsin tehokas elvytys säännöstellyillä tilavuusmäärillä elvytysliuosta saavutetaan käytännöllisellä tavalla useimmissa tapauksissa säätämällä elvytysliuoksen NH_3F -pitoisuutta. Normaalisti tämä säätö saadaan aikaan ammoniakkin tislauksella ja/tai tislauksen ja hapolla suoritettavan neutraloinnin yhdistelmällä. Ammoniumionin pitoisuutta säädetään järjestelemällä elvytysvaiheeseen syötetyn tuoreen elvytysliuoksen ammoniumsuolapitoisuutta ylöspäin ja alaspäin ja metallien pitoisuutta säädetään säätämällä tuoreen elvytysliuoksen tilavuusmäärää suhteessa metallin määrään, joka on määrä poistaa tietystä hartsimäärästä.

Hartsin elvytys voidaan suorittaa yksivaiheisena "kerran läpi" operaationa tai monivaiheisena operaationa. Monivaiheista operaatiota pidetään parempana, koska niinkuin jäljempänä yksityiskohtaisemmin selvitetään, se mahdollistaa metallin olennaisesti täydellisen poiston ioninvaihtohartsista ennaltamäärätyllä tilavuusmäärällä elvytysliuosta. Tämä puolestaan sallii käyttää enimmäismääräisesti hyväksi hartsin kykyä absorboida metallia ja samalla sallii metallisisällön talteenoton liuoksessa, jolla on ennaltamäärätty pitoisuus, joka voidaan valita helpottamaan metallin myöhempää talteenottoa liuoksesta.

Keksinnön mukainen menetelmä sallii metallisisällön tehokkaan uutun mistä tahansa syötettävästä ammoniakkipitoisesta ammoniumsuolan liuoksesta, jonka metallisisältö on kompleksisina ammiineina, joiden kaava on $\text{Me}(\text{NH}_3)_x$, jossa Me on jokin metalli, joka kykenee muodostamaan ammoniakkin kanssa vesiliukoisia kompleksisia ioneja ja X on 2 tai enemmän. Ammoniumsuola voi olla esimerkiksi ammoniumsulfaatti, -karbonaatti, -kloridi, -nitraatti tai ammoniumasettaatti. Elvytysliuoksen ammoniumsuolakomponentti voi olla sama kuin syöttöliuoksen tai se voi olla erilainen. Esimerkiksi sekä syöttöliuos että elvytysliuos voivat

olla ammoniumsulfaattiliuoksia, tai syöttöliuos voi olla ammoniumkarbonaattia ja elvytysliuos ammoniumsulfaattia. Elvytysliuoksen valinta riippuu ensisijassa talteenotettavan metallin tyypistä ja myöhempiä prosessivaiheita varten halutun liuoksen tyypistä. Esimerkiksi kun talteenotettavat metallit ovat nikkeli, koboltti, kupari tai kadmium, parhaana pidetty menettely on ammoniumsulfaattiliuoksen käyttö ja elvytysliuoksen valmistus sisältämään noin 40-80 g/l liuennutta metallia. Sellainen liuos on ihanteellisen sopiva käsiteltäväksi välittömällä vetypelkistyksellä hyvin puhtaan, alkuainemuotoisen nikkeli-, koboltti-, kupari- tai kadmiumpulverin valmistamiseksi ja ammoniumsulfaattipitoisen pelkistyksen jäännösliuoksen samanaikaiseksi valmistamiseksi, joka liuos voidaan kierrättää ja käyttää elvytysvaiheessa. Useimmissa tapauksissa prosessia ajetaan niin, että saataisiin samanaikaisesta metallien pitoisuuden kasvu syöttöliuoksesta elvytysliuokseen ja uutettu metalli erotettua kaikista tai olennaisesta osasta epäpuhtauksia, jotka liittyvät siihen syöttöliuoksessa.

Ioninvaihdossa hartsin lataus- ja elvytysvaiheet toteutetaan edullisesti panoksittain kiintokerrossysteemeissä. Hartsi on pystyssä olevien, pitkänomaisten sylinterimäisten kolonnien sisällä, joissa se pysyy paikalleen lataus- ja elvytysvaiheiden aikana. Sopiva putkitus ja venttiilit asennetaan, jotta saataisiin liuosten säännöstelty virtaus hartsikerrosten läpi joko ylöspäin tai alaspäin.

Menetelmässä käytetty hartsi on mikä tahansa kationinen ioninvaihtohartsi, joka kykenee absorboimaan kompleksisia metalliammiini-ioneja ammoniakkipitoisista ammoniumsuoalaliuoksista. Erityisen sopivia hartseja ovat voimakkaasti kationiset styreeni-divinyylilentseenin sekapolymerihartsit, jotka ovat ammoniumsuoalan muodossa. Halkaisijaltaan noin 0,15 - 0,83 mm olevia pallonmuotoisia jyväsiä pidetään parhaana niiden stabiilisuuden ja helpon käsittelyn vuoksi. Hartsin enemmän ristikytketyt laadut ovat etusijalla niiden ylivoimaisen mekaanisen kestävyuden vuoksi. Sopivia hartseja on kaupallisesti saatavissa eri tavaramerkkinimillä kuten DOWEX 50WX8, Dow Chemical Companyn tuote, AMBERLITE 124, joka on Rohm & Haas Co:n tuote, LEWATIT SP 120, joka on Farbenfabriken Bayer AG:n tuote ja IONAC CFZ, joka on Ionac Chemical Companyn tuote.

Keksinnön mukaista menetelmää selitetään ja havainnollistetaan edelleen seuraavassa viitaten mukanaoleviin piirroksiin, joissa kuvio 1 on yksinkertaistettu kaaviomainen lohkovirtauskaavio jo-

ka esittää keksinnön mukaisen menetelmän parhaana pidettyä toteutusta, ja

kuviot 2 ja 3 ovat kaaviomaisia esityksiä, jotka kuvaavat parhaana pidettyä tapaa ladata ja elvyttää ioninvaihtohartsia.

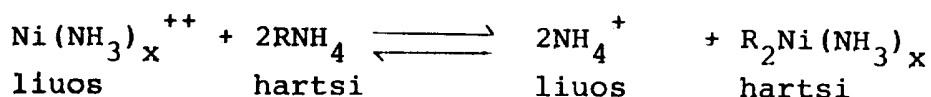
Laajimmin käsitettynä keksinnön mukainen menetelmä on riippumaton sen metalliammiinia sisältävän ammoniumsuolaliuoksen alkuperästä ja valmistustavasta, jota on määrää käsitellä metallisisällön talteenottamiseksi. Kuitenkin menetelmää voidaan käyttää erikoisen edullisesti nikkelin talteenottamiseksi liuoksista, jotka on saatu liuottamalla ammoniakkipitoisella ammoniumkarbonaatin vesiliuoksella pelkistyspasutettuja lateriittimalmeja sellaisilla menetelmillä, joita on kuvattu esimerkiksi kanadalaisissa patenttijulkaisuissa 811 078 ja 900 179. Sellaiset uuttoliuokset, jotka useimmissa tapauksissa sisältävät paitasi 3-20 grammaa litrassa (g/l) liuennutta nikkeliä, epäpuhtauksia, kuten rikkiä, klooria, kobolttia, kuparia, magnesiumia, mangaania, sinkkiä, rautaa ja piitä, voidaan edullisesti käsitellä kuten on esitetty kuviossa 1.

Kuvattu menetelmä käsittää viisi perusvaihetta. Nämä ovat:

- 1) ioninvaihtohartsin lataus, jota on merkitty numerolla 20,
- 2) kaksivaiheinen ioninvaihtohartsin elvytys, jota on merkitty numeroilla 22(a) ja 22(b),
- 3) ammoniakkin tislauksen ja kohdalleen asettelu 24,
- 4) tuotteena saatavan liuoksen hapetus 30 ja
- 5) vetypelkistys 32.

Hartsin latausvaiheessa 20 (joskus sanotaan absorptioksi), ioninvaihtohartsia absorboi nikkeliä ja ammoniakkia ja tietyn määrän epäpuhtauksia syötöstä (tavallisesti nimitetään metallipitoiseksi liuokseksi), joka luonteenomaisesti sisältää 3-20 g/l Ni muodossa $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{++}$, 70-80 g/l NH_3 ja 40-70 g/l CO_2 . Latausvaiheesta 20 saatavaa metalliköyhää liuosta, joka sisältää ainoastaan vähäisiä määriä nikkeliä (esimerkiksi 0,02-0,05 g/l), mutta runsaasti ammoniakkia (tyypillisesti 60-70 g/l) ja hiilidioksidia (esimerkiksi 40-70 g/l), kierrätetään edullisesti liuotuspiirin (ei-esitetty) viimeiseen jäännöksen pesun sakeuttimeen, josta piiristä syöttöliuos on peräisin.

Absorptiovaiheessa 20 nikkeli absorboituu ammiinikompleksina hartsiin, joka on ammoniumsuolan muodossa. Tätä kuvaa seuraava yhtälö:



Elvytysvaihe (joskus sanotaan regeneraatioksi) toteutetaan kahdessa vaiheessa 22(a) ja 22(b). Hartsit elvytetään sen sisältämästä nikkelistä ja ammoniakista kuten myös epäpuhtauksista elvytysliuoksella kuten seuraava yhtälö esittää:



Ensimmäiseen elvytysvaiheeseen 22(a) sisäänmenevä virtaus (eluantti) on kierrätetty, ensimmäisestä ja toisesta elvytysvaiheesta ulostuleva virtaus (eluaatti), jota on käsitelty tislausvaiheessa 24 moolisuhteen NH_3/Ni säätämiseksi noin 2,0-2,5:ksi. Koska kierrätetyllä liuoksella on suhteellisen alhainen NH_3/Ni -moolisuhte silloin kun se saatetaan kontaktiin elvytysvaiheen 22(a) täysin ladatun hartsin kanssa, se poistaa tehokkaasti ammoniakkia ja hieman nikkeliä hartsista kunnes tasapainoa vastaava elvytysliuoksesta tapahtuva nikkeli- ja ammoniakilla latautuminen on yhtä suuri kuin nikkelin pitoisuus hartsissa. Elvytysvaiheesta 22(a) ulos tuleva virtaus (eluaatti) johdetaan sitten tislausvaiheeseen 24 yhdessä toisen elvytysvaiheen 22(b) eluaatin kanssa, jossa tislausvaiheessa riittävästi ammoniakkia tislataan pois NH_3/Ni -moolisuhteen säätämiseksi jälleen noin 2,0:aan. Kierrättämätön osuus tästä ammoniakin säätövaiheen liuoksesta muodostaa tuoteluoksen, joka johdetaan hapetusvaiheeseen 30 ja sieltä vetypelkistysvaiheeseen 32. Vetypelkistysvaiheesta 32 saatava pelkistykseen jäännösluos, joka sisältää korkean ammoniumsulfaattipitoisuuden (esimerkiksi noin 450-550 g/l tai 7-9 molaarista NH_4^+), johdetaan toiseen elvytysvaiheeseen 22(b), jossa liuos saatetaan kontaktiin hartsin kanssa ja liuoksen korkean $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -pitoisuuden ja matalan NH_3 -pitoisuuden vuoksi se poistaa tehokkaasti olennaisesti kaiken ensimmäisen elvytysvaiheen jälkeen hartsissa olevan nikkelin. Hartsit tulevat siksi täysin regeneroiduksi ja on valmiina toista latauskierrosta varten. Säätämällä sopivasti elvytysliuoksen ja kiertoliuoksen tilavuusmäärä hapetus- ja pelkistysvaiheisiin menevän tuoteluoksen nikkeli- ja ammoniakipitoisuus voidaan pitää ennaltamäärätyllä tasolla, esimerkiksi 50-60 g/l, pelkistysvaiheen 32 tehokkaan toiminnan vuoksi.

Hapetusvaiheessa 30 tislusvaiheesta 24 saatu liuos panostetaan paineastiaan, joka on sopiva nesteen ja kaasun kontaktin aikaansäämiseksi, ja kuumennetaan korkeaan lämpötilaan, edullisesti alueelle noin 65°C :sta noin 260°C :een, erityisen edullisesti noin 175°C :sta noin 230°C :een. Liuosta sekoitetaan tehokkaasti ja hapetta sisältävää, hapettavaa kaasua, kuten ilma, happi tai happirikastettu ilma, syötetään liuokseen nopeudella, joka on riittävä ylläpitämään selvän hapen osapaineen, edullisesti noin välillä 140-550 kPa. Tätä toimenpidettä jatketaan, kunnes olennaisesti kaikki liuoksen rikkisisältö on hapetunut sulfaattimuotoon. Yleensä tämä toimenpide vaatii 2-10 minuutin ajan. Hapetettu liuos johdetaan sitten nikkelin pelkistysvaiheeseen 32.

Nikkelin pelksitysvaihe 32 toteutetaan tunnettujen menettelytapojen mukaan, joissa nikkeli saostetaan mieluiten ammoniumsulfaatin vesiliuoksesta hyvin puhtaana metallipulverina liuoksen ja vedyn reaktion avulla korkeassa lämpötilassa ja paineessa.

Tämä menetelmä, jota on kuvattu yksityiskohtaisesti lukuisissa aikaisemmissa patenttijulkaisuissa, esimerkiksi yhdysvaltalaisissa patenttijulkaisuissa 2 734 821, 2 767 081 ja 2 767 083, antaa tuotteena alkuainemuotoista nikkelipulveria ja pelkistuksen jäännösliuoksen, joka sisältää kaiken sen koboltin, jota ei ole aikaisemmin poistettu, vähäisen jäljellä olevan määrän nikkeliä, ammoniumsulfaattia ja pienehköjä määriä epäpuhtauksia kuten sinkkiä ja mangaania. Näiden epäpuhtauksien kerääntyminen systeemiin ehkäistään johtamalla sopiva määrä pelkistuksen jäännösliuosta pois systeemistä ja korvaamalla ulosjohdettu liuos tuoreella ammoniumsulfaattiliuoksella. Nikkelipulverituote erotetaan fysikaalisesti pelksityksen jäännösluoksesta ja pesun ja kuivauksen jälkeen pulveri on valmis markkinoille.

Edelläolevasta käy ilmi, että kun keksinnön mukainen menetelmä käytettynä yhdessä suoran vetypelkistuksen kanssa alkuainenikkelin valmistamiseksi, antaa olennaisesti suljetun kiertosysteemin, jossa kaikki reagenssit, joita käytetään metallisisällön erottamiseksi syöttöliuoksesta, otetaan talteen ja käytetään uudelleen. On myös huomattava, että samaa perusmenetelmää voidaan käyttää muiden sellaisten kompleksisia ammiineja muodostavien metallien, kuten kuparin, koboltin ja kadmiumin talteenottamiseksi, jotka voidaan suoraan pelkistää liuoksesta vedyn kanssa tapahtuvalla reaktiolla korkeassa lämpötilassa ja paineessa.

On lukuisia erityisiä menettelytapoja joita voidaan käyttää hartsin latausvaiheen suorittamiseksi keksinnön mukaisessa menetelmässä. Yhtä edullisena pidettyä menetelmää selostetaan nyt viitaten kuvaan 2. Metallipitoinen liuos voidaan syöttää hartsikerroksen läpi "kerran läpi" periaatteella. Jotta saavutettaisiin kuitenkin sekä toivottu metallin alhainen pitoisuus pois virtaavassa liuoksessa että olennaisesti kokonaan käytettäisiin hyväksi hartsin kyseiseen syöttöliuokseen kohdistuva metalliammiini-ionin absorptiokyky, pidetään parempana hartsin latausta lähelle sen metallinabsorboimisen kapasiteettia käyttämällä kahta ioninvaihtohartsin kerrosta tai kolonnia peräkkäin, kuten on osoitettu kuviossa 2. Ladattaessa kolonneja peräkkäistävällä juuri regeneroitua kolonnia (kolonni A) ladataan ensiksi toisen kolonnin (kolonni B) ulostulevalla virtauksella, toisen kolonnin ollessa josittain ladattu metalliammiini-ioneilla metallipitoisesta liuoksesta, josta metalli on osittain poistettu. Kolonniin B sisäänmenevä virtaus on tuoretta metallipitoista liuosta, ja kolonnista B ulostuleva virtaus on metallipitoista liuosta, josta metalli on osittain poistettu. Kolonnista A ulostuleva virtaus on metalliköyhää liuosta. Kun kolonni B on täysin ladattu ja valmis elvytettäväksi (regeneroitavaksi), kolonnia A syötetään metallipitoisella liuoksella ja juuri regeneroitua kolonnia (kolonni C) syötetään metallipitoisella liuoksella, josta metalli on osittain poistettu (kolonnista A ulostulevalla virtauksella). Sillä aikaa kun kolonniin A syötetään tuoretta metallipitoista liuosta ja ulostuleva virtaus on metallipitoista liuosta, josta metalli on osittain poistettu ja joka syötetään kolonniin C, kolonnia B regeneroidaan.

Kuten aikaisemmin on huomautettu, ladatun hartsin elvytys voidaan toteuttaa saattamalla hartsi kontaktiin ammoniumsuolapitoisella elvytysliuoksella yksivaiheisena "kerran läpi" operaationa. Tätä tapaa toteutettaessa pidetään edullisena käyttää elvytysliuosta, jonka ammonium-ioniväkevyys on vähintään 4-molaarinen ja käyttää elvytysliuoksen pienintä tilavuusmäärää, joka tarvitaan kompleksisten metalliammiini-ionien olennaisesti täydelliseksi poistamiseksi hartsista. Täten metallin pitoisuus yksivaiheisen elvytyksen jäännösluoksessa voidaan maksimoida.

Sellaisilla metalliammiini-ioneilla, joilla on koordinaatioluku ammoniakkiin 4 tai enemmän, ladatun kolonnin elvyttämiseksi (so. regeneroimiksi) täydellisesti yhdessä vaiheessa tarvitaan suhteellisen

suuri tilavuusmäärä, esimerkiksi kahdesta kolmeen kerroksen tilavuutta ammoniumsuolaliuosta, ja tuoteliuoksessa saavutettava metallin enimmäispitoisuus voi muutamissa tapauksissa olla pienempi kuin on toivottua tuoteliuoksen käsittelemiseksi tehokkaasti metallisisällön talteenottamiseksi. Esimerkiksi toivottu nikkelin, kuparin tai kobolttin pitoisuus metallin talteenottamiseksi tuoteliuoksesta suoralla vetytelkistyksellä on noin 40-80 g/l, mutta sellaiset pitoisuudet ovat vaikeasti saavutettavissa yksivaiheisessa hartsin elvytyksessä. Kuitenkin mikä tahansa ennaltamäärätty pitoisuus voidaan helposti saavuttaa aina liukoisuusrajalle saakka, joka metallilla on elvytysliuokseen, kun hartsikerrokset tai -kolonnit elvytetään vaiheittain jaetulla vastavirtatavalla. Tämän toimintatavan edullisena pidettyä muotoa on kaaviollisesti havainnollistettu kuviossa 3. Tämän toimintatavan mukaan jokaisen ladatun kolonnin elvytys toteutetaan kuudessa vaiheessa. Vaiheessa 1 pienehkö vesiannos johdetaan ladattuun kolonniin metallipitoisen syöttöliuoksen ja elvytysliuoksen erottamiseksi. Tämä tekee mahdollisimman pieneksi epäpuhtauksien, kuten kloridien, rikin, magnesiumin jne. siirtymisen syöttöliuoksesta elvytysliuokseen ja myös minimoi ammoniumsuolan siirtymistä elvytysliuoksesta metalliköyhään syöttöliuokseen. Keskinäisen likaannuttamisen hyväksyttävät arvot voidaan saavuttaa käyttämällä ainoastaan hyvin pientä vesiannoksen tilavuusmäärää rajapinnalla erottamaan näitä kahta nestettä. Kolonnista poistettaessa vaiheen 1 liuos jaetaan kahteen osaan toisen poistettavan osuuden kulkiessa syrjäytetyn metallipitoisen liuoksen mukana ja toisen poistettavan osuuden liittyessä tuoteliuoksen virtaan. Vaiheessa 2 metallipitoinen ammoniumsuolaeruantti johdetaan kolonniin välittömästi vesiannoksen jäljessä. Vaiheen 2 eruantti muodostuu vaiheiden 3 ja 4 eluaateista, jotka on yhdistetty ja käsitelty tislauslaitteessa 2 vapaan ammoniakkin poistamiseksi ja vapaan ammoniakkin ja metallin moolisuhteen asettamiseksi kohdalleen noin arvoon 2-2,5. (On huomattava, että tässä kuvauksessa vaiheen 2 sekä vaiheiden 3 ja 4 eluantit on tuotettu edellisessä elvytyskierroksessa, koska kuten tässä on kuvattu, tietyssä elvytyskierroksessa tuotetaan vaaditun koostumuksen omaavia eluanttiliuoksia vasta sen jälkeen kun niitä on tarvittu tämän kierroksen toimintaa varten, toisin sanoen, prosessin ollessa toiminnassa on tietyssä kierroksessa saman koostumuksen omaavien eluanttien tarjollaolon ja tarpeen välillä). Vaiheen 2 eluaatti, yhdessä vaihees-

ta 1 tulevan vesiannoksen osan kanssa, tislataan tisluslaitteessa 1 vapaan ammoniakkin määrän asettamiseksi kohdalleen ja myöhempään metallisisällön talteenottokäsittelyyn sopivan, ennaltamäärätyn metallipitoisuuden omaavan tuoteliuoksen valmistamiseksi. Vaiheen 3 eluantti muodostuu osasta vaiheen 5 eluaattia, joka on ensin tislattu tisluslaitteessa 3 vapaan ammoniakkin ja metallin moolisuhteen asettamiseksi kohdalleen arvoon 2-2,5. Vaiheen 5 eluaatista jäljelle jäävä osa ja osa vaiheeseen 6 johdettua vesiannosta yhdistetään ja käsitellään tisluslaitteessa 4 vapaan NH_3F /Ni-moolisuhteen asettamiseksi kohdalleen noin arvoon 2-2,5, ja tästä kohdalleen asetellusta liuoksesta tulee vaiheen 4 eluantti. Vaiheen 5 eluantti on ammoniumsuolaliuos, jonka ammonium-ioniväkevyys on vähintään 2-molaarinen ja edullisesti 4-9 molaarinen. Säättämällä vaiheeseen 5 johdetun ammoniumsuolaliuoksen tilavuusmäärää suhteessa elvytyksen alussa hartsissa olevaan metallimäärään, elvytyksestä saatavan tuoteliuoksen metallipitoisuus voidaan säätää ennaltamäärättyjen rajojen sisällä. Vaiheessa 6 johdetaan toinen vesiannos nyt olennaisen täydellisesti elvytettyyn (regeneroituun) kolonniin elvytysliuoksen ja sen liuoksen erottamiseksi, jota myöhemmin käytetään syrjäyttämään elvytysliuos täydellisesti ennenkuin kolonni jälleen otetaan latauskierrokseen.

Juuri kuvattu vaiheittainen hartsikolonnin elvytysmenetelmä antaa yksinkertaisen ja hyvin tehokkaan tavan ladatun hartsikolonnin olennaisen täydelliseksi elvyttämiseksi jollain ennaltamäärätyllä määrällä ammoniumsuolaa sisältävää elvytysliuosta näin mahdollistaen tuoteliuoksen metallipitoisuuden säädön aina metallin liukoisuusrajalle saakka samalla aikaa turvaten hartsin latauskyvyn maksimin hyväksikäytön. Menetelmän mukaisen toiminnan kaksi tärkeää vaatimusta ovat väkevän (vähintään 2-molaarisen) ammoniumsuolaa sisältävän elvytysliuoksen käyttö ja kierrätettyjen liuosten vapaan ammoniakkin pitoisuuden asettelu kohdalleen näiden vaiheiden välillä siten, että vaiheeseen 5 johdettu ennaltamäärätty tilavuusmäärä elvytysliuosta turvaa tehokkaasti ammoniakkin ja metallin olennaisesti täydellisen poiston hartsista toisen ja viidennen vaiheen välillä.

Kuviossa 3 havainnollistetussa menetelmässä ammoniakkin määrä eluanteina 2, 3 ja 4 käytettävissä liuoksessa asetetaan kohdalleen tislaamalla, edullisesti alimpaan tarkoituskennmukaiseen arvoon. Eluantina 4 käytettävän liuoksen ammoniakkin pitoisuus voidaan vaihtoehtoisesti asettaa kohdalleen mieluummin suoralla happoneutraloinnilla kuin

tislaamalla, koska tämän eluantin neutraloitava ammoniakkimäärä on suhteellisen pieni poistettavaksi tislaamalla. Hapolla suoritettava neutralointi voi myös tuoda korvaavan annoksen prosessin toimintaan tarvittavaa ammoniumsuolaa, esim. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:ia.

Vaihtoehtona kuvioissa 1 ja 3 havainnollistetuille hartsin elvytysmenettelyille ammoniakki voidaan poistaa hartsista etukäteen vaiheessa, joka on eri kuin nikkelin poistovaihe. Esimerkiksi erään sellaisen menetelmän mukaan poistetaan hartsissa ylimäärin, 2 moolia nikkelimoolia kohti olevaa ammoniakkia selektiivisesti etukäteen juuri ladatusta hartsikerroksesta johtamalla vettä kerroksen läpi. Saatava laimea ammoniakkipitoinen vesiliuos voidaan sitten käsitellä ammoniakkin talteenottamiseksi tai se voidaan käyttää uudelleen liuotusvaiheissa ioninvaihdon syöttöliuoksen tuottamiseksi. Etukäteen elvytetty hartsi eluoidaan sitten säännöstellyllä tilavuusmäärällä väkevää, ammoniakkisuolaa liuosta nikkelin ja jäljelle jäävän ammoniakkin poistamiseksi. Kun tätä menetelmää käytetään yhdessä monivaiheisen elvytyksen kanssa, pienempi määrä ammoniakkin kohdalleenasettelun vaiheita voi olla tarpeen elvytysvaiheiden välillä.

Kun ladattua kolonnia elvytetään, kuluu melkoinen määrä eluantiä poistamaan viimeistä 3-5 prosenttia hartsiin ladattua metallia. Eluantin kokonaistilavuusmäärän minimoimiseksi pidetään edullisena jättää poistamatta viimeiset 5 % metallia. Tämän toteuttamiseksi käytetään vastavirtaan kulkevia lataus- ja elvytysvaiheita, muutoin metalliköyhä liuos poistaa jäännöksen latausvaiheen aikana ja toivottu nikkelin alhainen pitoisuus metalliköyhässä liuoksessa ylitetään. Tämän vuoksi pidetään edullisena ladata hartsikolonni ylöspäin suuntautuvaa virtausta käyttäen ja elvyttää ne alaspäin suuntautuvaa virtausta käyttäen.

Esimerkki 1

Tämä esimerkki kuvaa erilaisten kompleksisten metalliammiini-ionien lataamista erilaisista ammoniumsuolaliuoksista ja ladatun hartsin elvytystä väkevillä ammoniumsuolaliuoksilla. 100 ml:n kerros DOWEX 50W hartsia, joka oli sijoitettu 2 cm läpimitta x 50 cm:n lasikoloniin, ladattiin erikseen erilaisilla metalleilla eluoimalla kerros 25 kerroksen tilavuudella [termi "kerroksen tilavuus" (lyhennettynä "B.V.") tässä selityksessä käytettynä tarkoittaa NH_4^+ -muodossa olevan (RNH_4) -hartsikerroksen kokonaistilavuutta laskeutuneena vedessä] metallipitoista liuosta. Metallipitoiset liuokset olivat ammoniakkiliuoksia,

jotka sisälsivät noin 5 g/l metallia seuraavina suoloina: CuCl_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CoSO_4 ja $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Jokaisen erillisen latauksen jälkeen metallipitoinen liuos syrjäytettiin 1 B.V.:llä vettä ja siten suoritettiin elvytys ammoniumsulfaattiliuoksella, jonka ammonium-ioniväkevyys oli 7-molaarinen, jotta määritettäisiin kerroksen lataus ja yksivaiheista "kerran läpi" elvytysmenetelmää käytettäessä kerroksen elvyttämiseen tarvittavan ammoniumsulfaatin minimi tilavuusmäärä. Tulokset on koottu yhteen taulukossa 1.

Taulukko I

Metallien lataus ja elvytys erilaisista liuoksista käytettäessä hartsia
Dowex 50W

Lähtöliuos, g/l		Hartsin lataus		Hartsin elvytys	
Metalli g/l me- tallia	Anioni NH ₃ F g/l io- nia	g Me/l hart- sia	Moolisuhde NH ₃ F/Me hartsissa	(NH ₄) ₂ SO ₄ :n B.V.* 99 %:n elvytyksel- le	Metallipitoisuus (NH ₄) ₂ SO ₄ -pitoi- sessa elvytys- liuoksessa
5,1 Cu	10 Cl ⁻ 80	68,1	3,3	2	33,7
4,8 Cd	20 NO ₃ ⁻ 80	95,5	4,3	1,75	54,6
4,9 Co	20 SO ₄ ⁼ 80	55,2	3,8	2	27,3
4,8 Zn	20 CH ₃ COO ⁻ 80	66,3	3,8	2,25	29,5

* B.V. = kerroksen tilavuuksien määrä

Esimerkki 2

Tämä esimerkki kuvaa erityyppisten kaupallisesti saatavissa olevien geelityypin ja makrohuokoisen tyypin kationisten hartsi- nikkelin latauskykyä ja NH_3 :n kanssa-absorptiota nikkeli- ammoniiniin. 200 ml:n tilavuusmäärä hartsia, joka oli sijoitettu 3 cm läpimitta x 50 cm:n lasikolonniin, muutettiin NH_4^+ -muotoon huuhtelemalla ammoniumsulfaatin vesiliuoksella [450 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]. Hartsi ladattiin nikkeli- eluimalla 10:llä kerroksen tilavuudella metallipitoista vesiliuosta, joka sisälsi 12 g/l Ni, 80 g/l NH_3 ja 60 g/l CO_2 ja eluomis- tilavuuden ollessa 0,05 kerroksen tilavuutta minuutissa. Latauksen jälkeen jäljelle jäänyt metallipitoinen liuos syrjäytettiin huuhtelemalla kahdella kerroksen tilavuudella kylmää vettä. Absorboitunut nikkeli ja nikkeli- ammoniinia absorboitunut ammoniakki poistettiin johtamalla läpi 5 kerroksen tilavuutta ammoniumsulfaattiliuosta, joka oli 7- molaarinen NH_4^+ :n suhteen ja lämpötilan ollessa 25°C. Erilaisilla geelityypin ja makrohuokoisen tyypin hartseilla saavutetut nikkelin ja ammoniinin ammoniakkin latausmäärät on esitetty taulukossa II.

Taulukko II

	Latausmäärä g/l hartsia		Hartsin moolisuh- de NH_3/Ni
	Ni NH_3 -ammiini		
<u>Geelityypin hartsit: ristikytky 8-14 %</u>			
Dowex 50W X8	40,2	69	5,9
Dowex 50W X10	41,8	73	6,0
Amberlite 124	43,2	ei anal.	
<u>Makrohuokoisen tyypin hartsit: ristikytky 15-25 %</u>			
Dowex MSC-1	27,5	45	5,6
Lewatit SP 120	20,3	28	4,8
Amberlite 200	25,0	42	5,7
Ionac CFZ	40,3	66	5,6

Esimerkki 3

Tämä esimerkki kuvaa sitä tuloksena saatavaa ammoniumsulfaattia sisältävän elvytysliuoksen nikkeli-pitoisuutta, joka voidaan saavuttaa poistamalla vapaa ammoniakki etukäteen kolonnista vedellä. 200 ml:n kerros Dowex 50W hartsia, joka oli sijoitettu 3 cm läpimitta x 50 cm:n lasikolonneihin, ladattiin nikkellillä eluoimalla kerros 10 B.V.:llä metallipitoista liuosta, joka sisälsi 12 g/l Ni, 80 g/l NH₃ ja 60 g/l CO₂ ja kerroksen tyhjissä kohdissa oleva metallipitoinen liuos syrjäytettiin vedellä. Ladattu kerros sisälsi 41,6 g/l Ni ja 74,3 g/l NH₃ (NH₃F/Ni moolisuhde = 6,1). Kerros eluoi 3,6 B.V.:llä vettä lämpötilassa 70°C jotta poistettaisiin etukäteen hartsista paljon ammoniina olevasta ammoniakista. Kerroksesta poistettiin sitten nikkeli ja jäljelle jäänyt ammoniakki eluoimalla 0,9 B.V.:llä ammoniumsulfaattia sisältävää liuosta [450 g/l (NH₄)₂SO₄] lämpötilassa 65°C. Liuoksen pitoisuudet annetaan taulukossa III. Elvytettäessä kerros etukäteen kuumalla vedellä poistuu 53 % ammoniina olevasta ammoniakista, mutta nikkelistä vähemmän kuin 1 %. Ammoniakin etukäteen suoritettavan poiston laimea liuos voitaisiin palauttaa liuotuspiiriin korvausvetenä. Tuloksena saatavassa ammoniumsulfaattia sisältävässä liuoksessa on nikkeli-pitoisuus 44,8 g/l Ni, joka pitoisuus on paljon suurempi kuin ne pitoisuudet, jotka voitaisiin saavuttaa yksivaiheisella tai peräkkäisellä kaksivaiheisella elvytyksellä käyttäen ammoniumsulfaattia sisältävää liuosta ilman ammoniakin etukäteen suoritettavaa poistoa. Eluaattien kokonaistilavuus on 4,5 B.V. ja hartsikerroksen läpi eluoiminen vaati 90 minuuttia.

Taulukko III

	tilavuus B.V.*	Virtaus- määrä B.V.* min	Eluaatti			poistettu määrä g/l hartsia	
			pitoi- mooli- suus g/l suhde			Ni	NH ₃
			Ni	NH ₃	NH ₃ F Ni		
etukäteiselvytys H ₂ O	3,6	0,05	<0,1	11	-	<0,4	39,6
(NH ₄) ₂ SO ₄ -liuos	0,9	0,05	44,8	38,5	2,9	40,3	34,7
yhteensä	4,5	0,05					
tuoteluos	0,9		44,8	38,5		40,3	74,3

*B.V. on kerroksen tilavuuksien määrä

66651

Esimerkki 4

Tämä esimerkki kuvaa NH_3 /metalli-moolisuhteen vaikutusta ammoniumsulfaattia sisältävässä elvytysliuoksessa metallinpoistokykyyn. 100 ml:n kerros Dowex 50W hartsia, joka oli sijoitettu 2 cm läpimitta x 50 cm:n lasikolonniin, saatettiin tasapainoon erilaisten metalli-ammiinisulfaattiliuosten kanssa, metallin ollessa esim. Ni, Co, Cu, Zn, Cd, liuosten sisältäessä suunnilleen 30 g/l metallia ja kahdella vapaan ammoniakkin pitoisuudella, esim. liuoksen NH_3 /Me moolisuhteen ollessa 1,9-3,8 ja 6,7-7,3. Ladattu hartsi huuhdeltiin 1 B.V.:llä H_2O :ta ja sitten elvytettiin ammoniumsulfaattiyhdistelmällä sen metallin ja ammoniakkin määrittämiseksi, joka oli absorboitunut hartsiin tasapainoitettaessa erilaisilla metalliammiinia ja metallisulfaattia sisältävillä liuoksilla. Tulokset esitetään taulukossa IV. Kun liuoksen moolisuhde NH_3 /metalli alenee 6,7-7,3:sta 1,9-3,8:aan, metallin tasapainoa vastaava absorboituminen alenee tekijällä 0,49-0,86. Tämä kuvaa, miten eluantin NH_3 /metalli moolisuhteen pitäminen matalana lisää metallin desorptiota hartsista liuokseen ja kohottaa elvytystehokkuutta.

Esimerkki 5

Tämä esimerkki kuvaa ladatun hartsikolonnin nelivaiheista elvytystä kuviossa 3 esitetyn menetelmän mukaisesti. 6 litran tilavuusmäärä Dowex 50W hartsia, joka oli sijoitettu 5,1 mm läpimitta x 3 048 mm:n kolonniin, ladattiin metallipitoisella liuoksella joka sisälsi 11,1 g/l Ni, 74 g/l NH_3 , 53 g/l CO_2 ja 5 g/l S (muodossa SO_4^{--} ja $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$). Hartsi elvytettiin sitten seuraavilla peräkkäin käytetyillä eluanteilla lämpötilassa 65°C : vesi, 3 kokonaisuosalla kompleksiyhdisteen nikkeli-ammiinisulfaatti-ammoniumsulfaatti liuosta, joilla oli aleneva nikkeli-pitoisuus ja kohoava NH_4^+ -pitoisuus mutta vakio NH_3/Ni moolisuhde 2,2, ammoniumsulfaatti ja viimeksi vesi. Lataus- ja elvytysvaiheet toistettiin 12:lle kierrokselle kolonnilla. Elvytysvaiheita kuvataan kaaviomaisesti kuviossa 3 ja tilavuusvirtausmäärät ja liuoksen pitoisuudet on koottu yhteen taulukossa V.

Taulukko IV

Ammoniumsulfaattiliuoksen NH_3 /metalli-moolisuhteen vaikutus elvytyksen tehoon.

Tasapainoituksessa käytetty liuos: 70 g/l S_T :tä muodossa $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{metalli-sulfaatti}], \text{NH}_3\text{F}$ ja metallia kuten ilmoitettu

<u>Tasapainoituksessa käytetty liuos</u>		<u>Hartsin lataus tasapainoitettuna</u>					
metalli	metalli-pit. g/l	NH_3 g/l	moolisuhte NH_3/Me	metallia g/l hart-sia	NH_3 g/l hart-sia	moolisuhte $\text{NH}_3:\text{Me}$ 1 BV H_2O^* huuhtelun jälkeen	metallilataus-ten suhde matala NH_3 /korkea NH_3
Ni	30,3	62,5	7,1	35,2	51,9	5,1	0,49
	30,3	16,8	1,9	17,2	11,7	2,3	
Co	30,6	59,5	6,7	34,6	46,7	4,7	0,51
	30,6	33,0	3,7	17,6	10,8	2,1	
Cu	29,3	55,5	7,1	37,2	37,7	3,8	0,86
	29,3	23,5	3,0	32,0	25,6	3,0	
Zn	27,0	55,5	7,8	40,8	4,5	4,2	0,82
	27,0	26,5	3,8	33,6	3,4	3,9	
Cd	30,9	34	7,3	47,7	30,9	4,3	0,41
	30,9	9	1,9	19,4	6,6	2,2	

* jonkin verran NH_3 :a on poistettu etukäteen H_2O :lla

Taulukko V

Vaihe	Liuos	Tilavuus BV	NH ₄ ⁺ :n mo- laarisuus eluantissa	Eluantin pi- toisuus q/l		Vastaava elu- aatti g/l		Poistettu määrä g/l hartsia	
				Ni	NH ₃ F	Ni	NH ₃ F	Ni	NH ₃ F
1	(H ₂ O)	0,083	0	0	0	2,5	43	(metallipitoisen liuokseen)	
	(H ₂ O)	0,083	0	0	0	16,0	48,5	10,4	1,33 4,0
2	NiAmSO ₄ *	0,8	5,8	29,4	18,8	2,2	49,9	65,3	4,49
3	NiAmSO ₄ *	0,4	6,4	10,5	6,6	2,2	37,1	37,1	3,43
4	NiAmSO ₄ *	0,4	6,7	3,4	2,2	2,2	21,6	21,0	3,33
5	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,40	6,8	1,05	<0,2	<0,2	10,6	10,3	3,33
6	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,27	6,8	1,05	<0,2	<2)	3,3	4,1	4,30
	(H ₂ O)	,13	0	0	0	-			0,84 16
Yhteensä		2,57					40,4	67,1	
Tuoteliiuos:									
ennen tislausta		0,883					46,7	63,7	4,7
tislauksen jälkeen		0,80					52,0	33,0	2,2

*Nikkeli-amminisulfaatti-ammoniumsulfaattiliuos

66651

Tuoteliuokset, jotka oli saatu yhdistämällä vaiheen 2 eluaatit ja osa vaiheen 1 eluaattia, koostuivat 0,883 B.V.:stä 46,7 g/l Ni ja 63,7 g/l NH_3F sisältävää liuosta, jonka moolisuhde NH_3/Ni oli 4,7. Tämä liuos voidaan tislata vapaan NH_3 :n pitoisuuden alentamiseksi moolisuhteeseen noin 2,2, joka on sopiva nikkelin pelkistämiseksi.

Elvytykseen käytettyjen eluaattien kokonaismäärä kerroksen tilavuuksina oli 2,57 B.V. ja elvytysaika 50 minuuttia.

Esimerkki 6

Tämä esimerkki havainnollistaa, että tuoteliuokset, jotka on saatu ammoniumsulfaattia sisältävällä liuoksella suoritetusta elvytyksestä, voidaan käsitellä vetypelkistyksellä nikkelpulverin ja kierrätykseen sopivan hartsin elvytysliuoksen tuottamiseksi. Esimerkissä 5 mainittujen 12 kierroksen elvytyksessä saaduista tuoteliuoksista valmistettiin yhdistämällä liuos. Tämä liuos tislattiin vapaan NH_3 :n pitoisuuden alentamiseksi moolisuhteeseen vapaa NH_3/Ni on 2,1:1 ja siten käsiteltiin hapettamalla ilmalla lämpötilassa 400°C ja paineessa 3,45 MPa tuoteliuoksen ei-täysin hapettuneiden rikkiyhdisteiden hapettamiseksi. (Nämä ei-täysin hapettuneet rikkiyhdisteet olivat peräisin jäljelle jääneen metallipitoisen liuoksen, joka sisältää ei-täysin hapettunutta rikkiä, siirtymisestä tuoteliuokseen). Kuusi litraa hapeuttua liuosta kuumennettiin autoklaavissa 177°C :een käytettiin 2,41 MPa:n H_2 -painetta. Liuoksessa oleva nikkeli pelkistettiin nikkelpulveriksi, jolloin jäi jäljelle korkean ammoniumsulfaattipitoisuuden sisältävä (7,2 molaarinen ammonium-ionin suhteen) liuos, joka on sopivaa kiertoan hartsikolonniin elvyttämiseksi. Liuosten ja pulverin analyysit on annettu taulukossa VI.

Taulukko VI

Analyysit g/l tai %

Liuos	Ni	Co	S muodos- sa (SO ₄)	Bromaatti- arvo	NH ₃ T	NH ₃ F	Moolisuhde NH ₃ /Ni
Yhdistämällä 1. kokoonpantu tuoteliiuos	54,3	0,17	107	17,6	180	62.7	4,0
2. NH ₃ :n haihdu- tuksen ja ha- petuksen jäl- keen	51,5	0,16	115	0,4	152	31,4	2,1
3. Ni:n pelkis- tyksen jäl- keen	<1,0	0,16	115	<0,4	122	0	
Pulveri	99,8+	0,02	0,007 (S _T)				

1. Menetelmä metallien talteenottamiseksi syötettävästä ammoniumsuolan vesiliuoksesta, joka sisältää mainittuja metalleja liuenneina kompleksisina metalliammiini-ioneina, joilla koordinaattioluku ammoniakkiin on vähintään kaksi, t u n n e t t u siitä, että vesiliuos saatetaan kontaktiin ammonium-muodossa olevan kationisen ioninvaihtohartsin kanssa, jotta saataisiin aikaan hartsin lataus liuoksesta kompleksisilla metalliammiini-ioneilla, erotetaan saatava liuos, jonka kompleksisen metalliammiinin ionipitoisuus on alentunut, tuloksena muodostuvasta ladatusta hartsista ja saatetaan hartsi kontaktiin säännöstellyn tilavuusmäärän kanssa poistamiseen käytettävää ammoniumsuolan vesiliuosta, jonka ammonium-ioniväkevyyden on vähintään kaksimolaarinen, ammoniakin ja metallien poistamiseksi hartsista, säädetään ja suhtautetaan yhteen vapaan ammoniakin ja ammoniumsuolan pitoisuudet elvytysliuoksessa sellaisiksi, että säännöstelty tilavuusmäärä poistoliuosta on tehokas poistamaan olennaisen täydellisesti vapaan ammoniakin ja metallit hartsista.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poistoliuos saatetaan kontaktiin ladatun hartsin kanssa yhdessä vaiheessa kerran läpimennen, poistoliuoksen ammonium-ioniväkevyyden on vähintään 4-molaarinen ja poistoliuoksen tilavuusmäärä on vapaan ammoniakin ja metallin olennaisesti täydelliseen poistoon hartsilta vaadittava minimi-tilavuusmäärä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poistoliuos saatetaan kontaktiin ladatun hartsin kanssa kahdessa tai useammassa poistovaiheessa niin että tuore poistoliuos saatetaan kontaktiin viimeisessä sellaisessa vaiheessa edellisen vaiheen osittain poistetun kanssa, ainakin osa viimeisen hartsin kontaktivaiheen eluaatista käsitellään sen vapaan ammoniakin pitoisuuden alentamiseksi ja sitten käytetään edellisen vaiheen eluanttina.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hartsi on sulfonoitu styreeni-divinylibentseenin sekapolymeeri.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syöttöliuoksen ja poistoliuoksen ammoniumsuola on ammoniumkarbonaatti, -sulfaatti, -kloridi, -nitraatti tai ammoniumasettaatti.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poistoliuoksen tilavuusmäärää säädetään, jotta saataisiin aikaan tuotelios, jonka ennaltamäärätty liuenneiden metallien pitoisuus on suurempi kuin syöttöliuoksen.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallit valitaan nikkelistä, koboltista, kuparista, kadmiumista ja sinkistä koostuvasta ryhmästä.
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hartsiin ladattujen kompleksisten ammiini-ionien koordinaatioluku ammoniakkiin on neljä tai enemmän ja ainakin osa ammiini-ionien mukana hartsiin ladatusta vapaasta ammoniakista poistetaan selektiivisesti hartsista ennen kuin hartsi saatetaan kontaktiin ammoniumsuolaa sisältävän poistoliuoksen kanssa.
9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hartsiin ladattujen kompleksisten ammiini-ionien koordinaatioluku ammoniakkiin on neljä tai enemmän ja ainakin osa ammiini-ionien mukana hartsiin ladatusta vapaasta ammoniakista poistetaan selektiivisesti hartsista tuoreella vedellä ennen kuin hartsi saatetaan kontaktiin ammoniumsuolaa sisältävän poistoliuoksen kanssa.
10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallit valitaan nikkelistä, koboltista, kuparista ja kadmiumista koostuvasta ryhmästä, poistoliuos on ammoniumsulfaattiliuos, poistosta tuloksena saatava, valikoidut liuotetut metallit sisältävä liuos saatetaan reagoimaan ei-sulfidoivan pelkistävän kaasun kanssa korkeassa lämpötilassa ja paineessa valikoitujen metallien pelkistämiseksi alkuainemuotoon ja ammoniumsulfaattia sisältävän pelkistyksen jäännösliuoksen tuottamiseksi ja pelkistyksen jäännösliuos käytetään ainakin osaksi korvaamaan poistoliuosta.
11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syöttöliuos saatetaan kontaktiin hartsin kanssa johtamalla mainittu liuos hartsin ensimmäisen paikallaan pysyvän kerroksen läpi, joka jo on osittain ladattu metalliammiini-ioneilla saattamalla etukäteen kontaktiin sellaisen syöttöliuoksen kanssa, josta on osittain poistettu metallia, kunnes mainittu osittain ladattu kerros on ladattu olennaisesti sen täyteen latautumiskykyyn saakka ioneilla ja liuos, joka on saatettu kontaktiin ensimmäisen paikallaan pysyvän kerroksen kanssa, johdetaan tuoreen hartsin toisen paikallaan pysyvän kerroksen läpi, kunnes toisen kerroksen kanssa kontaktiin saatetun liuoksen metallipitoisuus saavuttaa ennalta määrätyn maksimi-

pitoisuuden, jossa pisteessä toista kerrosta käytetään osittain ladattuna kerroksena ja yllämainitut hartsin latausvaiheet toistetaan.

12. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vapaan ammoniakkin pitoisuutta alennetaan tislaamalla vapaa ammoniakki liuoksesta.

13. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vapaan ammoniakkin pitoisuutta alennetaan lisäämällä rikkihappoa liuokseen.

14. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syöttöliuos on ammoniakkipitoinen ammoniumkarbonaattiliuos, joka sisältää nikkeliä kompleksisten ammiini-ionien muodossa, joiden koordinaatioluku ammoniakkiin on 4 tai enemmän, poistoliuos on ammoniumsulfaattiliuos, poistosta tuloksena saatava tuoteliuos käsitellään tislaamalla tämän vapaan ammoniakkin ja nikkelin moolisuhteen asettamiseksi kohdalleen arvoon noin 2,0-2,5, tuloksena muodostuva liuos, jonka vapaan ammoniakkin pitoisuus on aseteltu kohdalleen, saatetaan reagoimaan vedyn kanssa korkeassa lämpötilassa ja paineessa liuenneen nikkelin pelkistämiseksi alkuainemuotoon ja jotta tuotettaisiin sellainen pelkistykseen jäännösluos, joka sisältää vähintään yhden moolin ammoniumsulfaattia pelkistettyä nikkelimoolia kohti, ja pelkistykseen jäännösluos kierrätetään korvaamaan ainakin osaksi poistoliuosta.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ammonium-muodossa oleva hartsi saatetaan kontaktiin syöttöliuoksen kanssa johtamalla syöttöliuosta ylöspäin suuntautuvana virtauksena hartsin paikallaan pysyvän kerroksen läpi ja ladattu hartsi saatetaan kontaktiin poistoliuoksen kanssa johtamalla sitä alaspäin suuntautuvana virtauksena paikallaan pysyvän hartsikerroksen läpi.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiannos johdetaan ladatun hartsikerroksen läpi ennenkuin kerros saatetaan kontaktiin poistoliuoksen kanssa ja toinen vesiannos johdetaan poistetun kerroksen läpi ennenkuin se saatetaan kontaktiin tuoreen syöttöliuoksen kanssa, jolloin minimoidaan keskinäinen sekoittuminen ammoniumkarbonaattia sisältävän syöttöliuoksen ja ammoniumsulfaattia sisältävän eluanttiliuoksen välillä.

17. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syöttöliuos on ammoniakkipitoinen liuotuksesta saatu ammoniumkarbonaatin vesiliuos, joka sisältää noin 3-20 g/l nikkeliä ja poistoliuoksen tilavuusmäärää säädetään jotta poistovaiheen jälkeiseen liuokseen saataisiin nikkeli-pitoisuus noin 40-80 g/l.

18. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuos, jossa vapaan ammoniakkin pitoisuus on asetettu kohdalleen, saatetaan reagoimaan vapaata happea sisältävän kaasun kanssa korkeassa lämpötilassa ja paineessa ennen vedyn kanssa tapahtuvaa reaktiota kaiken sisältyvän rikin muuttamiseksi sulfaattimuotoon.

19. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poistoliuoksen ammonium-ioniväkevyys on välillä noin 7-9 molaarinen.

20. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poistoliuos saatetaan kontaktiin ladatun hartsin kanssa kahdessa poistovaiheessa, kierrätetty pelkistykseen jäännösluos sisältää toisen sellaisen vaiheen eluanttiliuoksen, toisen poistovaiheen eluaattiliuos käsitellään tislaamalla sen vapaan ammoniakkin pitoisuuden asettamiseksi kohdalleen noin arvoon 2-2,5 moolia liuennutta nikkelimoolia kohti ja liuos, jonka pitoisuus on aseteltu kohdalleen, käytetään korvaamaan ainakin osaksi ensimmäisen poistovaiheen eluanttiliuosta.

21. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään neljää poistovaihetta ensimmäisen vaiheen eluaatin sisältäessä tuoteliuoksen, jolla on ennalta määrätty nikkeli-pitoisuus, toisen ja kolmannen vaiheen eluaatit käytetään vapaan ammoniakkin kohdalleen asettelun jälkeen ensimmäisen vaiheen eluanttina ja neljännen vaiheen eluaatti käytetään ammoniakkin kohdalleen asettelun jälkeen osittain toisen vaiheen eluanttina ja osittain kolmannen vaiheen eluanttina ja neljännen vaiheen eluaatti on kierrätettyjä pelkistykseen jäännösliuosta.

22. Patenttivaatimuksen 21 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaikkien muiden paitsi neljännen poistovaiheen eluaattiliuosten vapaan ammoniakkin pitoisuus asetetaan kohdalleen tislaamalla vapaa ammoniakki jokaisen vaiheen eluaattiliuoksesta ennen sen käyttöä edellisen vaiheen eluaattiliuoksena.

Patentkrav

1. Förfarande för utvinnande av metaller från en vattenhaltig ammoniumsaltmatningslösning innehållande nämnda metaller som lösta komplexa metallamminjoner med en ammoniak koordination av åtminstone två, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar kontaktande av den vattenhaltiga lösningen med ett katjoniskt jonbytarharts i ammoniumform för att belasta hartset med komplexa metallamminjoner från lösningen, separerande av den resulterande, på komplexa metallamminjoner utarmade lösningen från det resulterande belastade hartset och kontaktande av det belastade hartset med en kontrollerad volym vattenhaltig, på ammoniumsalt baserad strippningslösning med en ammoniumjonkoncentration av åtminstone två mol, för strippande av ammoniak och metaller från hartset under kontrollerande och samstämmande av koncentrationerna fri ammoniak och ammoniumsalt i strippningslösningen så, att den kontrollerade volymen strippningslösning är effektiv att väsentligen helt strippa den fria ammoniak och metallerna från hartset.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att strippningslösningen kontaktas med det belastade hartset i ett steg i enkel genomgång, att ammoniumjonkoncentrationen i strippningslösningen är åtminstone 4 mol, och att volymen för strippningslösningen är minimivolymen som erfordras för väsentligen total strippning av fri ammoniak och metall från hartset.
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att strippningslösningen kontaktas med det belastade hartset i två eller flera strippningssteg, varvid färsk strippningslösning kontaktas i det sista av dessa steg med partiellt strippat harts från ett föregående steg, och att åtminstone en del av eluatet från det sista hartskontaktsteget behandlas för minskande av den fria ammoniakhalten därav och används sedan som eluant i föregående steg.
4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att hartset är sulfonerad styren-divinylbensen-sampolymer.
5. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att ammoniumsaltet i matningslösningen och i strippningslösningen är ammoniumkarbonat, -sulfat, -klorid, -nitrat eller acetat.
6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att volymen för strippningslösningen regleras för producerande av en produktlut, som har en på förhand bestämd koncentration lösta

metaller, vilken koncentration är större än den i matningslösningen.

7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att metallerna är valda från gruppen bestående av nickel, kobolt, koppar, kadmium och zink.

8. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att de komplexa amminjonerna varmed hartset har belastats har en ammoniakkoordination av fyra eller mera och att åtminstone en del av den fria ammoniaken, varmed hartset belastats tillsammans med amminjoner, selektivt strippas från hartset innan hartset kontaktas med ammoniumsalt-strippningslösningen.

9. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att de komplexa amminjonerna varmed hartset belastats har en ammoniakkoordination av fyra eller mera, och att åtminstone en del av den fria ammoniaken, varmed hartset belastats tillsammans med amminjoner, strippas selektivt från hartset genom kontaktande av hartset med färskt vatten innan hartset kontaktas med ammoniumsalt-strippningslösningen.

10. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att metallerna är valda ur gruppen bestående av nickel, kobolt, koppar och kadmium, att strippningslösningen är en ammoniumsulfatlösning, att lösningen som härstammar från strippningsoperationen och innehåller lösta värden av utvalda metaller reageras med en icke sulfidiserande reducerande gas vid förhöjd temperatur och förhöjt tryck för reducerande av utvalda metaller till elementär form och producerande av en reducerade slutlösning innehållande ammoniumsulfat, och att den reducerade slutlösningen används åtminstone delvis för kompletterande av strippningslösningen.

11. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att matningslösningen kontaktas med hartset genom ledande av lösningen genom en första stationär bädd av hartset, vilken redan partiellt belastats med metallamminjoner genom att den tidigare kontaktas med partiellt strippad matningslösning, till den partiellt belastade bädden väsentligen belastats till full belastningskapacitet med joner, och att lösningen som kontaktas med den första stationära bädden leds genom en andra stationär bädd av färskt harts tills metallinnehållet i lösningen som kontaktats med den andra bädden uppnår en på förhand bestämd maximinivå, vid vilken punkt den andra bädden används som den partiellt belastade bädden och ovannämnda hartsbelastningsmanövrer upprepas.

12. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att den fria ammoniakhalten minskas genom destillering av fri ammoniak från lösningen.

13. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att den fria ammoniakhalten minskas genom tillsättning av svavelsyra till lösningen.

14. Förfarande enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a t därav, att matningslösningen är en ammoniakhaltig ammoniumkarbonatlösning innehållande nickel i form av komplexa amminjoner med en ammoniakkoordination av 4 eller mera, att strippningslösningen är en ammoniumsulfatlösning, att produktlösning som härstammar från strippningsmanövern behandlas genom destillation för justerande av molförhållandet fri ammoniak till nickel till ungefär ca 2,0-2,5, att den resulterande lösningen, som justerats till sitt fria ammoniakinnehåll, bringas att reagera med väte vid förhöjd temperatur och förhöjt tryck för reducerande av lösta nickelvärden till elementär form och producerande av en reducerad slutlösning innehållande åtminstone 1 mol ammoniumsulfat per mol reducerat nickel, och att den reducerade slutlösningen återcirkuleras för att åtminstone delvis komplettera strippningslösningen.

15. Förfarande enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att hartset i ammoniumform kontaktas med matningslösningen genom strömmande av lösningen uppåt genom en stationär bädd av hartset, och att det belastade hartset kontaktas med strippningslösningen genom strömmande av denna nedåt genom den stationära bädden.

16. Förfarande enligt patentkravet 15, k ä n n e t e c k n a t därav, att en vattenmängd leds genom den belastade hartsbädden innan bädden kontaktas med strippningslösningen och att en annan vattenmängd leds genom en strippad bädd innan denna kontaktas med färsk matningslösning, varvid sammanblandning mellan ammoniumkarbonat-matningslösningen och ammoniumsulfat-eluantlösningen bringas till ett minimum.

17. Förfarande enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att matningslösningen är en vatten- och ammoniakhaltig ammoniumkarbonatlagningslösning innehållande ca 3-20 g/l nickel och volymer av strippningslösningen regleras för avgivande av en nickelkoncentration av ca 40-80 g/l i slutlösningen från strippningsmanövern.

18. Förfarande enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningen, som justeras till sitt fria ammoniakinnehåll, reageras med gas innehållande fritt syre vid förhöjd temperatur och förhöjt tryck förs reaktionen med väte för omvandlande av eventuella svavelvärden till sulfatform.

19. Förfarande enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att ammoniumjonkoncentrationen i strippningslösningen är mellan ca 7-9 mol.

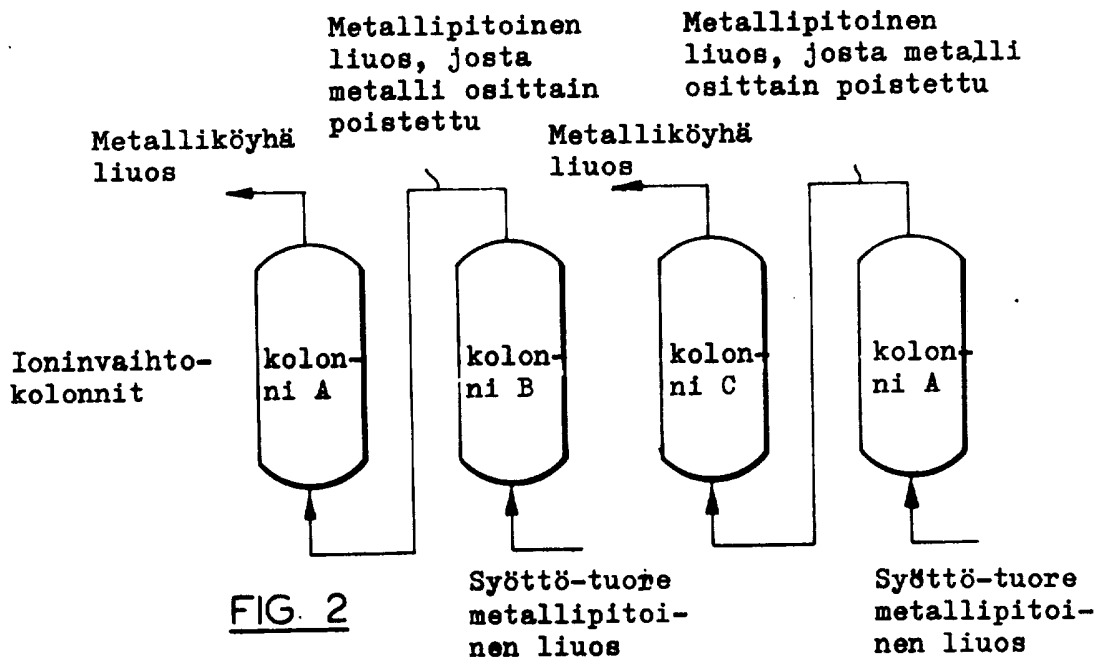
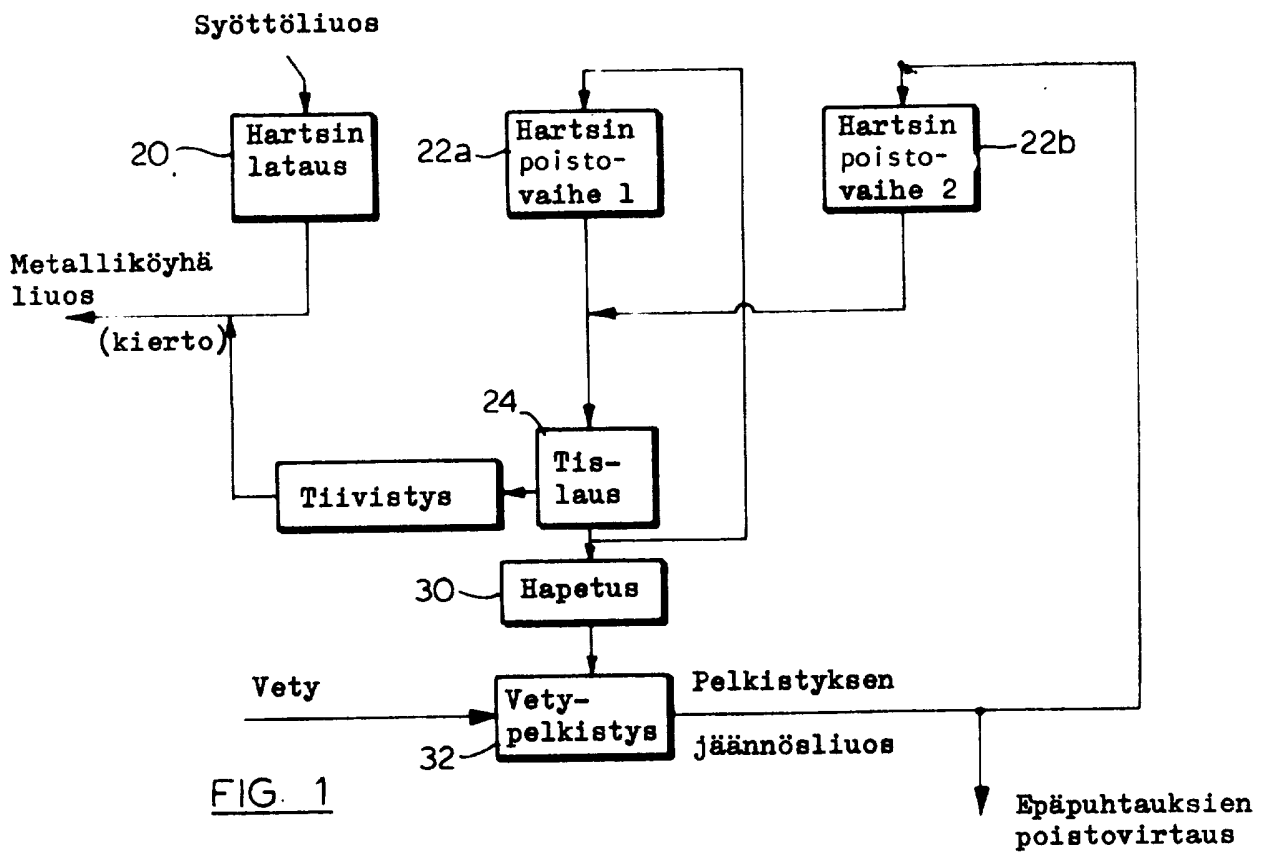
20. Förfarande enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att strippningslösningen kontaktas med det belastade hartset i två strippningssteg, att den återcirkulerade reducerade slutlösningen omfattar eluantlösningen för det andra av stegen, att eluatlösningen från det andra strippningssteget behandlas genom destillation för justerande av fria ammoniakhalten därav till ungefär 2-2,5 mol per mol löst nickel, och att den justerade lösningen används åtminstone delvis för kompletterande av eluantlösningen för det första strippningssteget.

21. Förfarande enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att fyra strippningssteg utnyttjasm, varvid eluatet från det första steget omfattar produktluten innehållande en på förhand bestämd nickelkoncentration, eluaten från det andra och tredje steget används, efter justering av fria ammoniakinnehållet, som eluant för det första steget, och eluatet från det fjärde steget, efter justering av fria ammoniakinnehållet, används delvis som eluant för andra steget och delvis som eluant för tredje steget, och att eluantet från det fjärde steget är den återcirkulerade reducerade slutlösningen.

22. Förfarande enligt patentkravet 21, k ä n n e t e c k n a t därav, att den fria ammoniakken i eluantlösningarna justeras med undantag av den från fjärde strippningssteget genom destillerande av fri ammoniak från eluatlösningen från varje steg innan den används som eluantlösning för ett föregående steg.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Kanada(CA) 592 043, 627 425



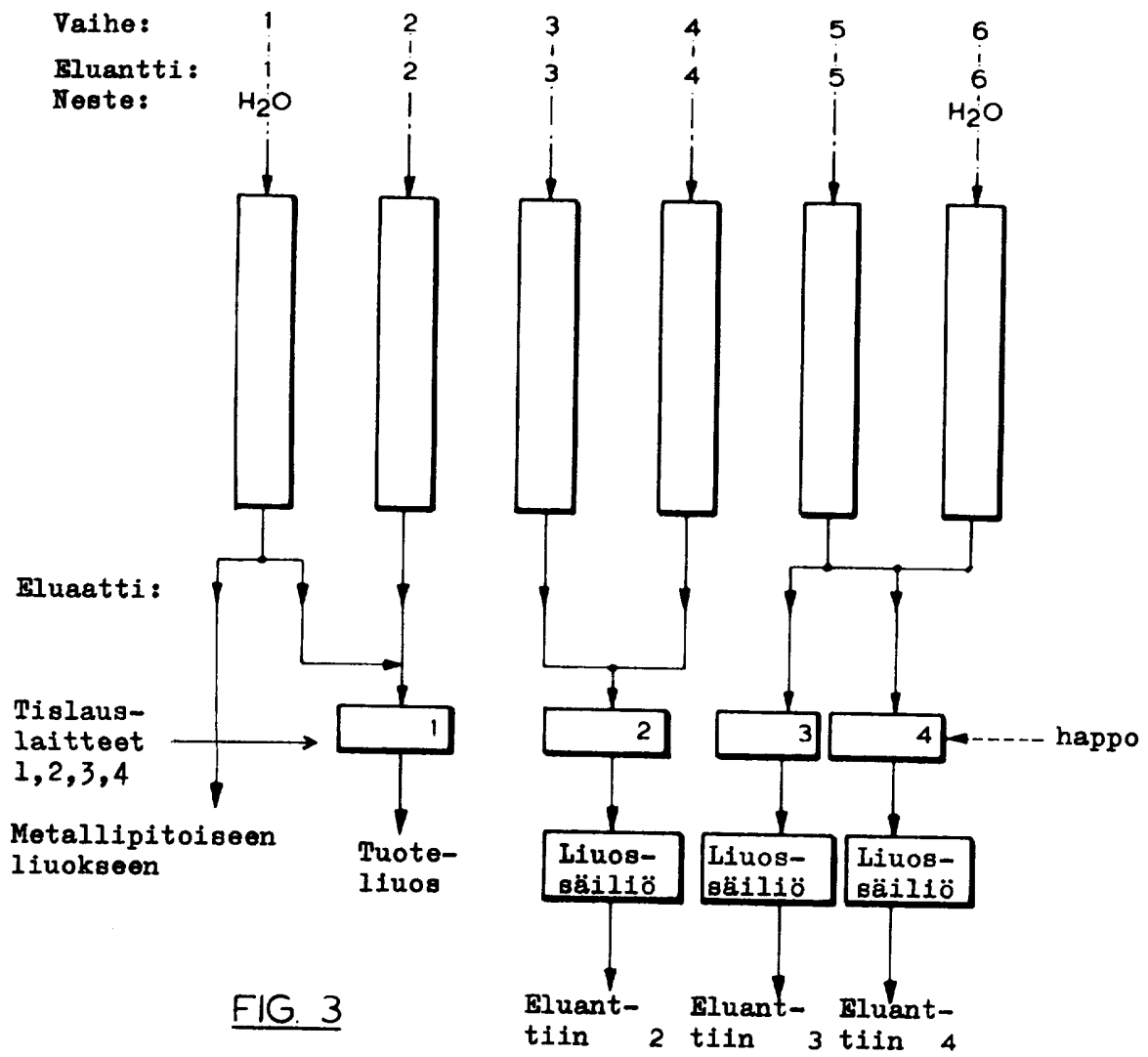


FIG. 3