

**NORGE**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**Utlegningsskrift nr. 127109**

Int. Cl. C 22 b 5/12 Kl. 40a-5/12

Patentsøknad nr. 2554/70 Inngitt 29.6.1970

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 31.12.1970

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 7.5.1973

Prioritet begjært fra: 30.6.1969 Storbritannia,  
nr. 32905/69

---

Shell Internationale Research Maatschappij N.V.,  
Carel van Bylandtlaan 30, Haag, Nederland.

Oppfinner: Abraham Johannes van der Zeeuw,  
Badhuisweg 3, Amsterdam, Nederland.

Fullmektig: Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll.

Fremgangsmåte for adskillelse av metaller.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for adskillelse av metaller fra det periodiske systems grupper IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB og VIII.

For isoleringen av metaller fra deres malmer eller fra malmavfall eller lignende behandles disse malmer (eller malmavfall) ved mange tekniske prosesser på en slik måte at forbindelser (f.eks. salter) av vedkommende metaller fås i vandig oppløsning. I de fleste tilfeller fås en oppløsning av forbindelser av 2 eller flere metaller i vann, atskillelsen og isoleringen av mange metaller som er tilstede i den vandige oppløsning forårsaker vanskeligheter. Nu for tiden gjøres det bruk av ekstraksjonsteknikk hvorved metallene overføres fra den vandige fase til et flytende organisk medium. Skjønt det er mulig å oppnå en adskil-

127109

lelse av metaller som har vesentlig forskjellige oksydasjonspotensialer ved å regulere pH i den vandige oppløsning som skal ekstraheres, kan adskillelse av metaller med oksydasjonspotensialer som ligger nær hverandre, f.eks. nikkel og kobolt, bare oppnås med store vanskeligheter og det kan være nødvendig å anvende mange ekstraksjonstrinn for å oppnå en tilstrekkelig adskillelsesgrad. Hvis pH i den vandige oppløsning som skal ekstraheres, ikke reguleres omhyggelig under ekstraksjonen, fås videre blandinger av metallforbindelser i den organiske ekstraksjonsvæske. Slike blandinger (uten ekstraksjon av vandige oppløsninger) kan også fås i tilfelle malmer eller malmavfall e.l. behandles på en slik måte at metallene umiddelbart opptas i et organisk medium, f.eks. ved hjelp av organiske syrer.

Det er kjent at et metall kan utfelles fra en organisk oppløsning av en forbindelse eller en kompleksforbindelse av metallet ved hjelp av en reduserende gass.

Innenfor rammen av denne oppfinnelse skal uttrykket metallverdier forstås å omfatte den form som metallene utfelles i fra organiske oppløsninger eller suspensjoner av metallforbindelser ved reduksjon. Metallverdiene består i overveiende grad av det rene metall, men i enkelte tilfeller kan metallverdiene bestå av eller omfatte oksyder eller hydrider av vedkommende metaller.

Det har nu overraskende vist seg at i tilfeller hvor to eller flere metaller er tilstede i form av forbindelser og/eller kompleksforbindelser i et organisk medium, fører reaksjonen med en reduserende gass til en foretrukket eller fortrinnsvis utfelling av en metallverdi av ett av de tilstedeværende metaller.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er karakterisert ved at et flytende organisk medium som fra først av inneholder forbindelser og/eller kompleksforbindelser av to eller flere av de nevnte metaller, fortrinnsvis ved en temperatur på fra 50 til 200°C og et trykk på fra 5 til 70 atm., bringes i kontakt med en reduserende gass som herved bevirker en foretrukket utfelling av i det minste ett av metallene.

Skjønt metaller hvis elektronegativitet er den samme, eller lavere enn elektronegativiteten for kadmium, kan adskilles, er det i slike tilfeller nødvendig å anvende en syreakseptor, som ammoniakk eller et organisk amin. Det må forstås at i tilfeller når et metall hvis elektronegativitet er den samme som, eller lavere enn for kadmium og et metall som er mere elektronegativt enn kadmium, både tilstedeværende som forbindelse og/eller komp-

leksforbindelser i det flytende organiske medium, skal adskilles, er tilstedeværelsen av en syreakseptor ikke av noen fordel. I slike tilfeller oppnåes en god adskillelse av metallene under dannelsen av en metallverdi av metallet som er mere elektronegativt enn kadmium. Som eksempler skal nevnes adskillelse av nikkel og kadmium, eller kobolt og kadmium. Denne omstendighet utgjør en vesentlig forbedring like overfor kjente fremgangsmåter som går ut fra vandige oppløsninger, og ved hvilke prosesser en omhyggelig pH-kontroll kreves under hydrogeneringen.

Det er generelt å foretrekke at metallene som skal adskilles fører til det periodiske systems grupper IB, IIB og/eller VIII.

Det er å foretrekke å ha forbindelser og/eller kompleksforbindelser av bare to metaller tilstedeværende i det organiske medium, da tilstedeværelsen av forbindelser og/eller kompleksforbindelser av et flertall av metaller øker sannsynligheten for å få blandinger av metallverdier etter kontakten med en reduserende gass. Det er av særlig fordel at forbindelser og/eller kompleksforbindelser av to metaller er tilstede, som bare adskilles med vanskelighet ved andre fremgangsmåter. Som eksempler skal nevnes blandinger av forbindelser og/eller kompleksforbindelser av zirkonium og hafnium, særlig nikkel og kobolt.

Hvis metallene som skal adskilles skal ekstraheres fra en vandig oppløsning som også inneholder andre metaller (alle metaller i form av forbindelser, som f.eks. salter), kan det være en fordel - skjønt på ingen måte nødvendig - å fjerne alle eller en del av de uønskede metaller ved hjelp av et ekstraksjonstrinn. Da det for hvert metall foreligger en pH over hvilken metallet ikke kan ekstraheres fra en vandig oppløsning ved hjelp av et bestemt ekstraksjonsmiddel, kan en selektiv ekstraksjon oppnås ved å regulere pH i den vandige oppløsning under ekstraksjonen, f.eks. ved tilsetning av basiske forbindelser, som natriumhydroksyd, ammoniak eller natriumacetat. Som omtalt ovenfor kan ikke alle typer av metaller adskilles på denne måte på en enkel og bekvem måte, og dette refererer seg særlig til blandinger av zirkonium og hafnium og av nikkel og kobolt.

De organiske deler av forbindelsene og/eller kompleksforbindelsene av de tilstedeværende metaller i det flytende organiske medium kan stamme fra alle slike substanser som kan holde metallet i oppløsning eller suspensjon i det flytende organiske medium.

Særlig egnet er de forbindelser som kan anvendes for å ekstrahere metallet fra vandige oppløsninger av forbindelser (f.eks. salter) av metallene. Disse substanser utvelges hensiktsmessig fra klassene av aminer,aminsalter, sulfonater, trialkylsulfoniumsalter, organiske fosfater, fosfonater, fosfitter, alkylfosforsyrer, særlig karboksylsyrer, som naftensyrer, alifatiske  $\alpha$ -hydroksyoksim, som f.eks. 5,8-dietyl-7-hydroksydodekan-6-oksim, og aromatiske 2-hydroksyfenoksim, som 2-hydroksy-5-dodecylbenzofenoksim.

De substanser fra hvilke forbindelsene og/eller kompleksforbindelsene av metallene skal adskilles, fortrinnsvis utledes fra er sekundære, særlig tertiære karboksylsyrer (eller blandinger av karboksylsyrer bestående hovedsakelig av tertiære karboksylsyrer), hvis metallsalter er oppløselige i organiske oppløsningsmidler. En tertiær karboksylsyre defineres som en syre hvor karbonatomet som er bundet til karboksylsyregruppen, direkte er bundet til fire karbonatomer. I denne klasse av syrer (som omfatter f.eks. pivalinsyre) foretrekkes syrene med i det minste 6, særlig med fra 9 til 11 karbonatomer, skjønt tertiære karboksylsyrer med færre eller flere (f.eks. med fra 15 til 19) karbonatomer ikke på noen måte er utelukket. Blandinger av flere syrer (særlig med 9 til 11 karbonatomer) kan fordelaktig anvendes. Disse tertiære karboksylsyrer fremstilles hensiktsmessig ved reaksjon av et olefin (eller en olefinblanding) med karbonmonoksyd og vann under innvirkning av syrekatalysatorer (f.eks. hydrogenfluorid eller svovelsyre eller bortrifluorid/fosforsyre-blandinger). De dannede syrer inneholder ikke primære syrer, sekundære syrer kan generelt være tilstede i en mengde av opp til ca. 15 %. Det er ikke nødvendig å fjerne de sekundære syrer fra de tertiære syrer som anvendes ved foreliggende oppfinnelse, da de sekundære syrer ikke innvirker uheldig hverken på ekstraksjonen av metallene fra vandige oppløsninger eller på dannelsen av en metallverdi under kontakten av det flytende organiske medium med en reduserende gass.

I tilfeller hvor forbindelsene og/eller kompleksforbindelsene av metallene som skal adskilles, er organiske væsker, kan de anvendes som sådanne som det flytende organiske medium ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Hvis de ikke er væsker, er det nødvendig å anvende en flytende organisk forbindelse eller en flytende blanding av organiske forbindelser (også kalt fortynningsmiddel) for å få et flytende organisk medium. Forbindelsene og/eller kompleksforbindelsene av metallene som skal adskilles, kan

være tilstede i et slikt fortynningsmiddel som en suspensjon, men det foretrekkes at de er oppløst i fortynningsmidlet.

Organiske forbindelser som er inerte ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, kan anvendes som fortynningsmidler. Fortynningsmidlet omfatter fordelaktig de flytende organiske forbindelser som er egnet som ekstraksjonsmidler for vandige oppløsninger av forbindelsene (f.eks. salter) av metallene som skal adskilles. Hvis f.eks. metallene som skal adskilles er i form av salter av de foran beskrevne tertiære karboksylsyrer, er disse tertiære karboksylsyrer meget egnet som fortynningsmidler, hvori de nevnte salter oppløses. En slik oppløsning kan fås ved ekstraksjon av vandige oppløsninger av forbindelsene (f.eks. salter) av vedkommende metaller med et overskudd av tertiære karboksylsyrer basert på metallene som skal ekstraheres, eller ved oppløsning av avfallsmetaller eller avfallsmetallforbindelser, som f.eks. oksyder i et overskudd av disse syrer.

Fortynningsmidlet kan også fordelaktig omfatte inerte alifatiske forbindelser, som f.eks. klorerte alifatiske hydrokarboner (f.eks. 1,2-dikloretan) og lang-kjedede alkoholer; de mettede alifatiske hydrokarboner (cykliske eller ikke-cykliske) foretrekkes i denne klasse av forbindelser. En blanding av mettede alifatiske hydrokarboner med et kokepunkt av fra 150°C til 250°C (kerosin) foretrekkes særlig.

Hvis metallene som skal adskilles, skal ekstraheres fra en vandig oppløsning som inneholder disse metaller (f.eks. som salter) bør unngås bruken av et flytende organisk medium som har en for høy vannoppløselighet. Hvis det flytende organiske medium som inneholder forbindelsene og/eller kompleksforbindelsene av metallene, fås ved behandling av malmer eller malmavfall (f.eks. batteriplater) med det organiske, f.eks. det organiske materiale som inneholder tertiære karboksylsyrer, er det ikke nødvendig å stille høye krav til oppløseligheten av vann i det flytende organiske medium.

Hensiktsmessige reduserende gasser som skal anvendes, er karbonmonoksyd og svoveldioksyd. Det foretrekkes imidlertid å anvende hydrogen som er lett tilgjengelig og som er lett å håndtere. Hydrogen har den store fordel at den substans som ble anvendt for dannelsen av forbindelsene og/eller kompleksforbindelsene av metallet i det flytende organiske medium, ofte gjenvinnes fra hydrogeneringen. Hvis f.eks. et metallsalt av en karboksyl-

syre i et flytende organisk medium hydrogeneres, vil foruten utfelningen av en metallverdi vedkommende karboksylsyre settes i frihet og kan resirkuleres for ytterligere fremstilling av metallsalter.

Det er ofte en fordel å anvende et såkalt smittemateriale i det flytende organiske medium før reduksjonen igangsettes, for å initiere dannelsen av metallverdien. Findelt metallpulver (fortrinnsvis nikkel), findelt karbon, som f.eks. kolloidal grafitt, og s rlig findelt karbon som er påført noe palladium, er særlig egnet. Bruken av et smittemateriale av pulveret av metallet som skal utfelles under reduksjonen, foretrekkes. Det har vist seg at ved bruken av smittemateriale kan det anvendes lavere reaksjonstemperaturer og trykk og det kan oppnås en høyere selektivitet ved utfelningen av forskjellige metallverdier, foruten en kortere reaksjonstid og en mere fullstendig utfelning. Mengden av smittemateriale som skal anvendes, er generelt i det minste 0,1 g/liter, fortrinnsvis 0,2-5 g/liter.

Det vil forstås at det ikke kan anføres noen nøyaktige reaksjonsbetingelser med hensyn til temperatur, trykk og reaksjonstid for adskillelsen av alle typer av metaller. Valget av disse parametere, som er innbyrdes uavhengig av hverandre, beror dessuten på typene og mengdene av metaller og forbindelsene og/eller kompleksforbindelsene i hvilke de er tilstede i det flytende organiske medium og på graden av den ønskede adskillelse. Hvis f.eks. to metaller er tilstede i det flytende organiske medium, kan det således være ønskelig å utføre reduksjonen på en slik måte at en mengde av ett av metallene utgjør en metallverdi som er i alt vesentlig fritt for det annet metall, men det kan også være ønskelig å få en metallverdi som inneholder begge metaller, mens den gjenværende oppløsning faktisk er fritt for ett av vedkommende metaller. Det kan være fordelaktig å bestemme i hvert enkelt tilfelle, ved hjelp av særskilte forsøk, de optimale reaksjonsbetingelser som skal anvendes for å oppnå et tilsktet mål med hensyn til adskillelsen av vedkommende metaller. Generelt utføres fremgangsmåten ved temperaturer fra 25 til 250°C, fortrinnsvis fra 50 til 200°C, og ved trykk fra 1 til 100 atmosfærer, fortrinnsvis fra 5 til 70 atmosfærer. Temperaturen og trykket velges på en slik måte at den ønskede adskillelse av metallene oppnås i løpet av en rimelig tid (f.eks. 0,25 til 5 timer). Hvis den tid som er nødvendig for reduksjonen velges meget kort, vil små avvikelser med hensyn til tiden ha en stor innvirkning på effektiviteten av adskillelsen av vedkommende metaller, mens meget lange reduksjons-

tider ikke er fordelaktig ut fra et økonomisk synspunkt. Indikasjonene med hensyn til de faktiske egnede reaksjonsbetingelser vil fremgå av eksemplene.

Det er fordelaktig å adskille de erholdte metallverdier og det gjenværende flytende organiske medium (som naturligvis fremdeles inneholder forbindelser og/eller kompleksforbindelser av metallene) fra hverandre så hurtig som mulig etter at reduksjonen er blitt avbrutt, da de organiske substanser som frigjøres fra forbindelsene og/eller kompleksforbindelsene hvori metallene opprinnelig var tilstede i det flytende organiske medium, kan ha en tendens til å påny oppløse metallforbindelsene. Dette er f.eks. tilfellet hvis det anvendes salter av karboksylsyrer (som f.eks. tertiære karboksylsyrer).

Metallforbindelsene kan skilles fra det flytende organiske medium ved hvilket som helst passende middel, f.eks. filtrering.

Hvis den erholdte verdifulle metallandel inneholder to metaller, kan disse skilles fra hverandre ved hjelp av hvilke som helst vanlige midler, eller de kan resirkuleres til en fremgangsmåte i henhold til oppfinnelsen. I sistnevnte tilfelle kan det naturligvis tilsettes friske originale blandinger av metaller som skal adskilles i form av malmer, avfallsprodukter eller forbindelser og/eller kompleksforbindelser.

I tilfelle den gjenværende flytende organiske medium inneholder forbindelser og/eller kompleksforbindelser av et metall, etter kontakten med en reduserende gass i henhold til oppfinnelsen, kan dette metall isoleres ved vanlige fremgangsmåter, f.eks. ved behandling med en reduserende gass.

I tilfelle det gjenværende flytende organiske medium etter reduksjon i henhold til oppfinnelsen inneholder forbindelser og/eller kompleksforbindelser av to eller flere metaller, kan dette medium utsettes for en ytterligere reduksjon i henhold til oppfinnelsen, eller det kan resirkuleres, eller anvendes for ytterligere ekstraksjon av vandige oppløsninger, eller av malmer eller av avfallsprodukter av vedkommende metaller.

Det vil forstås at fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan utføres i flere trinn. I et første trinn utfelles en verdifull metallandel i alt vesentlig fullstendig fra det flytende organiske medium ved behandling med en reduserende gass. Etter fjernelse av denne verdifulle metallandel, behandles den gjenværende væske i et annet trinn med den samme eller en annen reduserende gass som foranlediger en i alt vesentlig fullstendig adskillelse av

en annen verdifull metallandel, og videre på samme måte inntil alle unntagen ett av metallene som er tilstede i det flytende organiske medium, er erholdt som verdifull metallandel. Den optimale temperatur, trykk og reaksjonstid som skal anvendes for hvert trinn, kan om ønskes bestemmes ved særskilte forsøk.

#### EKSEMPEL I

500 ml av en vandig oppløsning av koboltsulfat og nikkelsulfat, som inneholdt 7,5 g kobolt og 2,5 g nikkel, ble ekstrahert med 1000 ml kerosen som inneholdt 1 molekvivalent av en blanding av tertiære karboksylsyrer med 10 karbonatomer. Etter ekstraksjonen var alle metallene tilstede i den organiske fasen. Ved hvert hydrogeneringsforsøk ble 200 ml av denne organiske fase innført i en 2 liters glassutføret roterende autoklav, som ble spylt med hydrogen og sluttelig satt under trykk med hydrogen og lukket. Autoklavens temperatur ble økt til den ønskede verdi i løpet av fra 30 til 45 minutter og holdt ved den ønskede temperatur i 1 eller 1/2 time. Deretter ble autoklaven hurtig avkjølt til romtemperatur, trykket ble opphevet og det utfelte metall ble fjernet ved filtrering. I filtratet ble mengden av nikkel og kobolt bestemt. Resultatene er vist i tabell I, i hvilken de anførte trykk er utgangstrykkene ved de ønskede temperaturer for hydrogeneringen. Trykket avtok lite under reaksjonen. Det vil sees fra tabellen at nikkel reduseres først og fremst, og (forsøk 4 og 6) at en høy nikkelreduksjon (> 90%) kan oppnås uten noen koboltreduksjon.

Tabell I

Forsøk nr.	Temp. °C	Tid Timer	Trykk (atm)	% nikkel redusert	% kobolt redusert
1	180	1	55	96	78
2	160	1	53	97	27
3	140	1	54	89	21
4	160	1/2	35	92	0
5	160	1	35	98	20
6	160	1	10	91	0

#### EKSEMPEL II

500 ml av en vandig oppløsning av nikkelsulfat og kobbersulfat som inneholdt 5 g nikkel og 5 g kobber ble ekstrahert med 1000 ml kerosen, som inneholdt 1 molekvivalent av en blanding av tertiære karboksylsyrer med 10 karbonatomer. Etter ekstraksjonen var alle metallene tilstede i den organiske fase. Ved hvert hydrogeneringsforsøk ble 200 ml av den organiske fase innført i



en 2 liters glassutføret autoklav, spylt og satt under trykk med hydrogen og bragt til den ønskede temperatur som beskrevet i eksempel I. Etter 1 times reaksjon ved den ønskede temperatur ble utført en oppredningsprosess som beskrevet i eksempel I, og mengden av kobber og nikkell ble bestemt i filtratet. Tabell II, og særlig forsøk 8, viser at det kan oppnås en høy adskillelseeffektivitet av kobber og nikkell.

Tabell II

Forsøk nr.	Temperatur °C	Trykk (atm)	% nikkell redusert	% kobber redusert
7	120	15	37	99
8	80	35	3	97

EKSEMPEL III

Tilmatningen bestod av kerosen som inneholdt 1 mol ekvivalent pr. liter av tertiære karboksylsyrer med 10 karbonatomer, metaller (som salter av syrene) og som smittemateriale 3 g/l av 10% palladium på karbon. Hydrogeneringen ble utført som beskrevet i de forutgående eksempler. Ytterligere detaljer vil fremgå av tabellen.

Tabell III

Tilmatningens sammensetning g/l					Reaksjonsbetingelser			Metall redusert, %				
Cu	Ni	Co	Cd	Fe	Temp. °C	H <sub>2</sub> trykk ved	Tid timer	Cu	Ni	Co	Cd	Fe
	2,5	7,5			160	52	0,5		92	Null		
	2,5	7,5			160	10	1		91	Null		
	2,5	7,5			160	52	1		97	27		
3,1	3,0				120	44	1	99	82,5			
3,1	3,0				120	20	1	99	37			
3,1	2,0				80	33	1	97	3			
	2,5		6,0	0,01	160	53	1		96		20	Null
	2,5		6,0	0,01	160	20	1		96		Null	Null
	2,5		6,0	0,01	160	12	1		99		Null	Null
	2,5		6,0	0,01	150	53	1		96		15	Null

127109

EKSEMPEL IV

I det vesentlige som beskrevet i det forutgående eksempel, men uten et smittmateriale ble en tilmatning som inneholdt 0,05 mol/liter av hvert av kobber- og nikkelsaltene av de tertiære syrer, hydrogenert ved atmosfærisk trykk og ved 180°C. Etter 30 (60) minutter var 80% (93%) av kobberet redusert til metall, mens nikkelsaltet forble i oppløsningen.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåte for adskillelse av metaller fra gruppene IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB og VIII, fortrinnsvis nikkel og kobolt eller zirkonium og hafnium, k a r a k t e r i s e r t ved at et flytende organisk medium som fra først av inneholder forbindelser og/eller kompleksforbindelser av to eller flere av de nevnte metaller, fortrinnsvis ved en temperatur på fra 50 til 200°C og et trykk på fra 5 til 70 atm., bringes i kontakt med en reduserende gass som herved bevirker en foretrukket utfelling av i det minste ett av metallene.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes en syreakseptor i tilfelle elektro-negativiteten til alle metallene er lik, eller lavere enn elektro-negativiteten for kadmium.
3. Fremgangsmåte som angitt i krav 2, k a r a k t e r i s e r t ved at det som syreakseptor anvendes ammoniakk eller et organisk amin.
4. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t ved at det som kompleksforbindelser av de nevnte metaller anvendes kompleksforbindelser av  $\alpha$ -hydroksoksimer eller av 2-hydroksofenoksoksimer.
5. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t ved at det som forbindelser og/eller kompleksforbindelser av metallene som skal adskilles, anvendes salter av tertiære karboksylsyrer.
6. Fremgangsmåte som angitt i krav 5, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes karboksylsyrer med fra 9 til 11 karbonatomer pr. molekyl.
7. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t ved at det som reduserende gass anvendes hydrogen.

8. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes et smittemateriale i det flytende organiske medium, fortrinnsvis nikkelpulver, findelt karbon eller palladium, for å initiere utfelling av metaller ved behandling med reduserende gass.

9. Fremgangsmåte som angitt i krav 8, k a r a k t e r i - s e r t ved at smittematerialet anvendes i en mengde av 0,2 -5 g/liter.

Anførte publikasjoner: -