

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 934431 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **934431**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C22B 11/00
C01B 7/09**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **17.03.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **08.10.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **05.11.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **17.03.1992 PCT/US1992/002128**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

12.04.1991 US 684658

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Great Lakes Chemical Corporation, Highway 52 N.W., P.O. Box 2200 West Lafayette, Ind. 47906, USA,
AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Dadgar, Ahmad, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 •Favstritsky, Nicolai A., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 •McKeown, Julie A., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 •Sanders, Brent M., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
5 •Howarth, Jonathan N., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
6 •Likens, L. Jane, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
7 •Borden, Dennis M., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Epäorgaaniset perbromidikoostumukset ja niiden käyttömenetelmät

Oorganiska perbromidkompositioner och deras användningsförfaranden

EPÄORGAANISET PERBROMIDIKOOSTUMUKSET JA NIIDEN KÄYTTÖ- MENETELMÄT

5 Tämä asiakirja on continuation in part-hakemus US-hakemuksesta Ser. No. 401,036, jätetty 31.8.1989 (asiamiehen viite No. GLC 4007A), joka puolestaan on continuation in part-hakemus US-hakemuksesta Ser. No. 164,510, jätetty 7.3.1988 (jäänyt sillensä). Asiakirjan Ser. No. 401,036 sisältö otetaan tähän nimenomaisesti viitteenä mukaan.

10

Tämä keksintö koskee koostumuksia, jotka sisältävät epä-
orgaanisia perbromideja, tällaisten koostumusten käyttöä
jalometallien hydrometallurgiseen erottamiseen sekä tiet-
tyjen tällaisten koostumusten käyttöä muissa sovellutuk-
15 sissa.

Kullan ja hopean kaltaisia jalometalleja on perinteelli-
sesti eristetty malmeista uuttamalla alkalisella syanidi-
liuoksella. Uuttaminen syanidilla liuottaa kultaa esim.
20 muodostamalla kultasyanidikompleksia $Au(CN)_2^-$. Kultaa voi-
daan eristää uuttoliuksesta erilaisilla tekniikoilla,
esim. saostamalla sinkillä, hiiliadsorptiolla, ioninvaih-
dolla tai vastaavilla.

25 Samalla kun syanidilla uuttamista sovelletaan yleisesti
kaupallisessa mittakaavassa, sillä on myös hyvin tunnetut
haittansa. Uuttonopeudet ovat pieniä, kultamalmien olles-
sa kyseessä 24-72 tunnin kontaktiajat ovat tavallisia.
Syanidin myrkyllisyydestä johtuen on huolehdittava siitä,
30 että syanidiliukset pysyvät alkalisina syaanivetykaasun
vapautumisen estämiseksi. On otettava huomioon ankarat
ympäristörajoitukset, jotka vaativat prosessin kaikkien
poistovirtausten huolellista valvontaa ja kontrollia.
Kulutetuille syanidiuuttoliuksille on suoritettava jät-
35 teenkäsittely ennen niiden päästämistä ympäristöön.

Kultaa on liuotettu kaupallisesti myös kuningasvedellä
(aqua regia), jolloin kultaa voidaan myös saada talteen

sinkkimetallilla pelkistämällä tai nostamalla uuttoliuoksen pH. Tämä menetelmä on kuitenkin hyvin epäedullinen, koska kuningasvesi on kallista, erittäin korrosiivista ja erittää myrkyllisiä höyryjä. Lisäksi se liuottaa helposti epäjaloja metalleja (base metals) ja liuottaa kultaa vain suhteellisen hitaasti vesiliuoksessa.

Myös tioureaa on käytetty liuotusaineena kullan liuottamiseen malmeista. Vaikka tiourea yleensä onkin tehokas tähän tarkoitukseen, se on altis hapettavalle hajoamiselle, ja siten sen kulutus pyrkii olemaan korkea erotettaessa kultaa malmista.

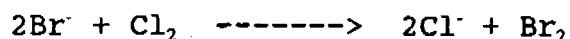
On myös kehitetty menetelmiä halogeenien, halogenidien tai muiden halogenidipitoisten yhdisteiden käyttämiseksi jalometallien eristämiseen malmeista. Esimerkiksi Shaefferin US-patentissa 267,723 on kuvattu menetelmä, jossa malmia pasutetaan astiassa, pasutettuun malmiin lisätään vettä, ja lisätään nestemäistä bromia seoksen muodostamiseksi, jota sekoitetaan ja liuotetaan kulta näin veteen bromidin muodossa. Kiintoaineiden erotukseen tarkoitettun suodatuksen jälkeen kulta saostetaan liuoksesta oksaalihapolla tai ferroionilla.

EP-hakemusjulkaisussa 0 233 918 on kuvattu alkalinen konsentraatti, joka on tarkoitettu kullan eristämiseen sen lähteistä. Tämä konsentraatti sisältää noin 1 - noin 6 paino% bromaatti-ioneja, noin 55 - noin 10 paino% ekvivalenttista perbromidi-ionia, sen bromaatti-ionien moolisuhde perbromidi-ionien ja molekulaarisen bromin summaan on noin 0,05 - noin 0,8, sen bromidi-ionikonsentraatio on 3 - 19 paino%:n ylimääränä $[Br_2] + [Br_3^-]$:sta ja pH noin 6,5 - noin 7,5. Esimerkki 1 kuvaa alkalista konsentraattia, joka sisältää 31,82 paino% natriumperbromidia, 2,14 paino% molekulaarista bromia, 14,80 paino% natriumbromidia, 3,94 paino% natriumbromaattia ja 47,30 paino% vettä. Tämän julkaisun esimerkissä 3 on kuvattu tämän konsen-

traatin hapotus sekoittamalla 1,4 g konsentraattia 0,8 g:aan 48%:n bromivetyhappoa. Hakemuksessa on lisäksi kuvattu hapotetun konsentraatin laimennus uuttoliuoksen muodostamiseksi kullan eristämiseksi malmista.

5

Fink et al.:in US-patentissa 2,283,198 huomautetaan, että kloridi- ja bromidi-ionit nopeuttavat kullan liukenemista bromin vesiliuokseen. Tässä julkaisussa esitetään, että klooria tai hypokloriittia voidaan käyttää välihapetusai-
 10 neina, kuten seuraavista reaktioista käy ilmi:



tai



15

Sen vuoksi patentissa ehdotetaan kullan uuttamista sen malmeista liuottamalla se liuottimella, joka on valmistettu lisäämällä vapaata klooria liuokseen, joka sisältää bromidia ja suuren ylimäärän kloridisuolaa. Vaihtoehtoisesti liuotusaine valmistetaan lisäämällä hypokloriittia
 20 ja mineraalihappoa liuokseen, joka sisältää bromidia ja suuren ylimäärän kloridisuolaa. Fink et al. esittää kullan saostamiseksi liuoksesta mitä tahansa hyvin tunnettua menetelmää, kuten sinkin tai ferrosulfaatin lisäämistä.

25

Harrisonin US-patentissa 2,304,823 on kuvattu kullan eristämistä malmeista liuottamalla se käsittelyliuokseen, joka sisältää jodia, kaliumjodidia, vettä ja typpihappoa. Sitten voidaan lisätä elohopeaa tai sinkkiä jalometallin
 30 erottamiseksi liuoksesta. Menetelmän sanotaan soveltuvan vaikeasti eristettävän materiaalin kuten vaikeasti eristettävän sulfidin, telluridin tai vastaavien käsittelyyn.

Jacobsin US-patentissa 3,625,674 kuvataan kullan hapetusta molekulaarisen jodin alkoholiliuoksella, jolloin syntyy AuI:a, joka sitten voidaan hajottaa kuumentamalla, jolloin muodostuu metallista kultaa ja jodihöyryjä, ja
 35

jodi otetaan talteen ja kierrätetään lisämälmin käsitte-
lyä varten. Menetelmällä saatu AuI sopii myös muiden
teollisuudessa käytettyjen kultayhdisteiden muodostu-
kseen, kuten kultanatriumtiomalaatin.

5

Wilsonin US-patentissa 3,709,681 on kuvattu menetelmä,
jossa hienojakeista jalometallilähdettä käsitellään
liuoksella, joka sisältää ketoniliuotinta, liuennutta
jodia, bromia tai klooria, halogenidisuolaa ja suositel-
10 tavasti jääetikkahappoa. Käsitteilyliuoksen jalometallisi-
sältö erotetaan siirtämällä se ei-jalometallipinnalle,
kuten alumiinikalvolle.

Homick et al.:in US-patentissa 3,957,505 kuvataan mene-
15 telmä, jossa kultapitoista materiaalia käsitellään vesi-
liuoksessa, joka sisältää jodia ja vesiliukoista jodidi-
suolaa, siten että saadaan liuos, joka sisältää liuennei-
ta kultajodidisuoloja. Liuoksesta saostetaan metallista
kultaa sekoittamalla liuokseen pelkistysainetta, kuten
20 hydroksyyliamiinia, hydratsiinia, natriumtiosulfiittia ja
vastaavia. Jodi otetaan talteen kulutetusta vesiliuokses-
ta hapottamalla liuos ja lisäämällä hapetinta kuten vety-
peroksidia, kaliumpermanganaattia, natriumkromaattia,
klooria tai bromia alkuainejodin saostamiseksi.

25

McGrew et al.:in US-patentissa 4,557,759 on kuvattu mene-
telmä kultan hydrometallurgiseksi eristämiseksi kultapi-
toisista materiaaleista liuottamalla materiaaleja jodipi-
toisella liuotusaineella. Liuotusaine valmistetaan kyl-
30 lästämällä jodidin vesiliuos jodilla. Kun tähän reagens-
siin lisätään sulfidia, jodi reagoi sulfidin kanssa ja
muuttuu jodidiksi. Tähän jodidipitoiseen liuokseen lisä-
tään sitten edelleen alkuainejodia kunnes on saavutettu
maksimaalisen liuotustehokkuuden kannalta haluttu koko-
35 naisjodikonsentraatio ja jodin suhde jodidiin. Liuotus-
aine kierrätetään sitten malmiväyöhykkeen kautta kunnes
kaikki kulta on liuennut. Sen jälkeen kulta erotetaan

aktiivihiiileen. Menetelmän aikana muodostunut jodidiyli-
 määrä uudelleenhapetetaan jodiksi sähkökemiallisesti eri-
 tyisessä diafragmakennossa liuotusaineen regeneroimisek-
 si. Jodin suositeltava konsentraatio liuotusaineessa on 1
 5 - noin 20 grammaa/litra.

Tämän hakijan samaan aikaan vireillä olevassa US-hakemuk-
 sessa Ser. No. 577,677 on kuvattu menetelmä bromin muo-
 dostamiseksi vesiliuoksessa. Vesiliuosta, joka sisältää
 10 0,5 - 8,8 moolia/litra bromidi-ioneja, ja jonka pH on 0 -
 6, johdetaan jatkuvasti elektrolyysikennon läpi bromin
 muodostamiseksi anodilla. Kuvataan sekä jaettuja että
 jakamattomia kennoja. Muutokset/kulkukerta kennojärjes-
 telmän läpi ovat alueella 4% - 50%. Hakemuksessa kuvataan
 15 lisäksi menetelmävaiheita, joissa elektrolyysissä muodos-
 tunutta bromiliuosta käytetään uuttoliuoksena kullan
 eristämiseksi malmista. Esimerkki 6 kuvaa uuttoliuosta,
 joka sisältää 0,68 paino% ekvivalenttista molekulaarista
 bromia, noin 0,43 paino% bromidi-ioneja, ja noin 0,43
 20 paino% natriumioneja. Jaettua kennoa käytettäessä katodi-
 puolta voidaan käyttää kullan erottamiseen uutteesta,
 joka suositeltavasti sisältää $1,2 \times 10^{-5}$ - $1,2 \times 10^{-3}$ moo-
 lia/litra AuBr_4^- , 0,4 - 3,0 moolia/litra bromidi-ioneja ja
 0,4 - 3,0 moolia/litra natriumioneja. pH on suositelta-
 25 vasti 0 - 3.

Dadgar et al., J. Phys. Chem., **68**, 106 (1964) ja Dadgar
 et al., J. Inorganic Nucl. Chem., **33**, 4155 (1971) rapor-
 toivat, että ioniparin muodostuksen tasapainovakio kasvaa
 30 väliaineen (orgaanisia liuotin-vesiseoksia) dielektrisen
 vakion käänteisarvon mukana.

Dubois ja Garnier, Bull. Soc. chim. Fr., 1715 (1965),
 ovat määrittäneet $(\text{Br}_2 + \text{Br}^- = \text{Br}_3^-)$:n muodostumisvakion
 35 metanoli-vesiseoksissa. Nämä tutkijat johtivat puoliem-
 piirisen yhtälön, joka liitti kompleksionin muodostu-
 misvakion väliaineen dielektriseen vakioon. Myös Nakagawa

et al., J. Phys. Chem., 61, 1007 (1957) ovat tutkiessaan tribromidin muodostumista etikkahappo-vesiseoksissa osoittaneet, että muodostumisvakio kasvaa etikkahapon konsentraation kasvun mukana juuri kuten asianlaita on
 5 metanoli-vesiseosten yhteydessä.

Malmien lisäksi on olemassa olennainen määrä muita kultan ja hopean lähteitä, jotka tarjoavat mahdollisuuden taloudelliseen eristämiseen. Itse asiassa monet näistä sekundaarisista lähteistä ovat olennaisesti rikkaampia kuin
 10 malmit eristettävän metallin pitoisuuden suhteen. Kultaa saadaan lukuisista romulähteistä, mukaanlukien teollisuusjäte, kultapäällystetyt sähköpiirilevyt, sekä seoksena kuparin, sinkin, hopean tai tinan kanssa koruteollisuudessa käytetystä karaattikullasta. Hopeaa saadaan
 15 valokuvaus- ja röntgenfilmiemulsioista, romusterlingistä ja useista teollisuuslähteistä.

Bazilevskyn US-patentissa 3,495,976 on kuvattu menetelmä kultan talteenottamiseksi päällystetyltä substraatilta liuottamalla kulta kaliumjodidin ja vapaan jodin vesiliuokseen. Kulta erotetaan liuoksesta lisäämällä konsentroitua rikkihappoa ja kuumentamalla saatu seos lähelle kiehumispistettä, jolloin molekulaarinen jodi tislautuu
 25 pois ja kulta saostuu.

Bahl et al.:in US-patentissa 4,190,489 kuvataan koostumus ja menetelmä kultan, erityisesti keraamisilla substraateilla olevien kultakerrosten, syövyttämiseksi. Koostumus valmistetaan esim. sekoittamalla kaliumbromidia (75 g),
 30 alkuainebromia (25 g) ja vettä (100 ml). Tätä liuosta voidaan käyttää kultan talteenottamiseen keraamisilta substraateilta olennaisesti huoneenlämpötilassa.

35 Bahl et al.:in US-patentissa 4,375,984 kuvataan menetelmä, jossa käytetään alkalista metallibromidi/bromiliuosta kultan syövyttämiseen substraatilta. Tämän julkaisun mu-

kaan syövytysliuos voidaan valmistaa esim. sekoittamalla kaliumbromidia (2 g), bromia (1 g) ja vettä (25 ml). Syövytysliuokseen liuennut kulta erotetaan metallisena kuttana joko saostamalla alkalimetallihydroksidilla tai hajoituksella, jossa syövytysliuos poistetaan. Alkalimetallibromidi/bromi-syövytysliuos voidaan regeneroida lisäämällä siihen happoa.

Kalocsai B1 4,684,404:ssä, joka perustuu US-patentin 4,684,405 re-examination menettelyyn, kuvataan metallisen kullan liuotusta reagenssiin, joka sisältää proottista liuotinta kuten vettä tai alkoholia, ei-pelkistävää kationilähdettä, kuten natriumia, kaliumia, ferroa tai ammoniumia, ja vapaan bromin lähdettä, kuten molekulaarista bromia, bromivettä, tai epäorgaanista tai orgaanista bromipitoista yhdistettä, josta bromi voidaan vapauttaa reagenssiin. Lisäksi liuos sisältää mahdollisesti vahvaa hapetinta, kuten vetyperoksidia, natriumperoksidia, kaliumperoksidia, natriumpermanganaattia, kaliumpermanganaattia, kaliumkromaattia tai ferrisulfaattia. Kalocsain kuvaamiin esimerkinomaisiin reagensseihin kuuluu koostumus (esimerkki 28), joka sisältää 1,0 % til./til. Br₂, 1 % p./til. NaBr ja 0,6 % p./til. NaOH, ja jonka pH on 7,35.

Sergent et al.:in US-patentissa 4,637,865 on kuvattu menetelmä jalometallin uuttamiseksi lähdemateriaalista saattamalla lähdemateriaali kosketukseen vesipitoisen uuttoliuoksen kanssa, joka sisältää N-halohydantoiiniyhdisteestä muodostuvaa uuttoainetta. Kuvataan uuttoliuoksia, jotka sisältävät 1,3-dibromi-5,5-dimetyylihydantoiinia, 1-bromi-3-kloori-5,5-dimetyylihydantoiinia ja 1,3-dikloori-5,5-dimetyylihydantoiinia. Jalometallit voidaan poistaa uuttoliuksesta vähemmän jalolla metallilla saostamalla, ioninvaihdolla, aktiivihiilikäsittelyllä, liuottinuotolla tai elektrolyyttisesti.

Simpsonin US-patentissa 4,439,235 on kuvattu menetelmä

jalometallien poistamiseksi jauhetuista hiilimalmeista, jossa menetelmässä jauhettu malmi saatetaan kosketukseen hypokloriitin, rautaionien ja hapon vesiliuoksen kanssa.

- 5 Falanga et al.:in US-patentissa 4,319,923 kuvataan menetelmä, jossa kultaa ja palladiumia syövytetään kaliumjodidi/jodi-syövytysliuoksella ja metalli erotetaan liuoksesta lisäämällä alkalista yhdistettä, suositeltavasti KOH:a, pH:n kasvattamiseksi ainakin 12,5:een ja metalli-
 10 sen kyllä saostamiseksi liuoksesta. Palladiumin saostamiseen käytetään boorihydridiä. MacDonaldin US-patentissa 4,319,922 on kuvattu vastaavanlainen menetelmä.

- Teoksessa Jolles, "Bromine and its Compounds", Academic
 15 Press, New York, 1966, sivulla 173 on esitetty, että natriumbromaatin ja natriumbromidin seosta on käytetty nimellä "mining salts" kultamalmin uuttoon. Jolles ilmoittaa, että komponenttien suhteelliset osuudet vaihtelevat, mutta ovat tavallisesti 43% natriumbromaattia ja 57% natriumbromidia, ts. kaksi moolia natriumbromidia/1 mooli natriumbromaattia.

- Belohlav et al.:in US-patentissa 3,222,276 kuvataan menetelmä bromin vesiliuoksen muodostamiseksi bromidi/bromaattisuolojen ja mineraalihapon vesiliuoksesta. Menetelmän mukaisesti bromidi- ja bromaattisuolojen konsentroitua vesiliuosta pumpataan moolisuhteessa 5:1 sekoitusvyöhykkeelle, jossa se sekoitetaan mineraalihapon kanssa bromidi/bromaattiliuoksen muuttamiseksi konsentroiduksi
 25 bromin vesiliuokseksi. Tämä konsentroitunut bromin vesiliuos pumpataan toiselle sekoitusvyöhykkeelle, jossa se laimennetaan suuremmalla vesimäärällä bromin laimennetun vesiliuoksen virtauksen muodostamiseksi, joka virtaus taas laimennetaan edelleen suuremmalla vesimäärällä erittäin
 30 laimean bromin vesiliuoksen muodostamiseksi olennaisesti kvantitatiivisena saantona mineraalihapon ja bromidi/-bromaattisuolan liuoksesta. Kuvattu prosessi sopii uima-

altaan veden brominoimiseen. Tässä julkaisussa ei ole mitään mainintaa bromin tai bromidien käytöstä jalometallien eristämiseen niiden lähteistä.

- 5 Vaikka aikaisemmat menetelmät, joissa on käytetty molekulaarista bromia, ovatkin olleet tehokkaita kullan eristämiseksi lähdemateriaaleista, puhdas bromi on korrosiivinen, savuava neste, joka synnyttää tukehduttavaa höyryä, ja joka vaatii erikoiskäsittelyä. Bromi voidaan tiettyssä määrin liuottaa veteen tai sisällyttää alkalimetallin perbromidiliuokseen, mutta näillä vesipitoisilla aineilla on olennainen bromin höyrynpaine, jolloin myös niiden käyttö vaatii yleensä erikoistoimenpiteitä. Molekulaarista bromia voidaan vaihtoehtoisesti muodostaa alkalimetallibromaattien hapotuksella, mutta bromaatit aikaansaavat itsessään vain rajoitetun molekulaarisen bromin lähteen. Lisäksi bromaatisuoloilla on korkea kiteytymislämpötila, mikä tekee hankalaksi niiden käytön jalometallien uuttoaaineina. Bromidien ja bromaatien seokset, kuten Jollesin "mining salts", ovat löytäneet paikkansa jalometallien erotustekniikassa, mutta ne eivät ole tarjonneet riittävää molekulaarisen bromin lähdettä ollakseen yhtä tehokkaita kuin ne tunnetut liuokset, joiden bromihöyrynpaine on suhteellisen korkea.
- 25 Sen lisäksi että niitä on käytetty jalometallien eristämiseen malmeista, epäorgaanisia bromikoostumuksia on käytetty desinfiointiaineina. Kuten edellä Belohlavin US-patentin 3,222,276 yhteydessä mainittiin, epäorgaanisten bromikoostumusten spesifisiin käyttösovellutuksiin on kuulunut uima-altaiden desinfiointi. Bromikaasujen myrkyllinen luonne ja tavanomaisten bromin vesikonsentraattien korkea bromihöyrynpaine aiheuttaa epämiellyttävyyttä ja haittoja uima-altaan veden tai muiden vesijärjestelmien käsittelyssä näitä konsentraatteja käyttämällä. Tällaisissa sovellutuksissa on yleisesti käytetty myös orgaanisia bromiyhdisteitä, jotka kuitenkin ovat yleensä
- 35

kalliimpia kuin epäorgaaniset yhdisteet.

Erilaisiin käyttöihin, erityisesti kun niitä käytetään kullan eristämiseen malmeista etäällä sijaitsevilla kaivospaikoilla, tarkoitettujen bromin vesiliuosten kuljetuksessa ja käsittelyssä näiden koostumusten alttius jäätymiseen aiheuttaa vaikeuksia. Tietyiltä bromikoostumuksilta puuttuu stabiilisuus, jos ne altistuvat jäätymis-/sulamis-vaiheille, ja alttius jäätymiseen voi myös monimutkaistaa pakkausta ja kuljetusta. Monet kaivospaikat ovat seuduilla, joilla ilmasto on ankara. Lisäksi monilla tunnetuilla koostumuksilla on melko korkeat jäätymispisteet, jolloin jäätyminen on ongelma suhteellisen kohtuullisissakin ympäristölämpötiloissa.

Nyt käsillä olevan keksinnön eräänä tarkoituksena on siten aikaansaada parannettu menetelmä kullan ja hopean hydrometallurgiseksi eristämiseksi malmeista ja niiden muista lähteistä; ja erityisesti sellaisen menetelmän aikaansaaminen, joka aikaansaa olennaisen bromin lähteen metallin liuottamiseksi ilman että tarvitaan nestemäisen bromin tai liuosten, joilla on olennainen bromihöyrönpaine, käsittelyä; sellaisen menetelmän aikaansaaminen, jossa ei tarvitse käyttää syanidia; sellaisen menetelmän aikaansaaminen, jota voidaan käyttää kullan eristämiseen eri tyyppisistä malmeista, mukaanlukien vaikeasti käsiteltävät malmit (refractory ores) ; sekä sellaisen menetelmän aikaansaaminen, jonka tuloksena saadaan uute, josta metallinen kulta tai hopea on helppo erottaa.

Keksinnön muita tarkoituksia ovat sellaisten koostumusten aikaansaaminen, joita voidaan käyttää tehokkaasti kullan ja hopean uuttamiseen lähdemateriaaleista; sellaisten koostumusten aikaansaaminen, jotka sisältävät olennaisen molekulaarisen bromin lähteen; sellaisten koostumusten aikaansaaminen, joilla ei ole korkeaa bromihöyrönpainetta; sellaisten koostumusten aikaansaaaminen, joilla on

- matalat termodynaamiset kiteytymislämpötilat siten, että ne eivät jäädy varastoinnin tai kuljetuksen aikana ankarissakaan ilmasto-olosuhteissa; sellaisten koostumusten aikaansaaminen, joilla on suuri jäätymis/sulamis-stabiilisuus; sekä sellaisten koostumusten aikaansaaminen, joita voidaan helposti käyttää suoraan tai vedellä laimentamalla, ja jotka eivät tarvitse esiaktivointia hapolla.
- 10 Lisäksi tämän keksinnön tarkoituksena on aikaansaada koostumuksia, joita voidaan käyttää desinfiointiaineina, ja erityisesti mikro-organismien torjuntaan uima-allasvedessä ja jäähdytystornivedessä.
- 15 Tätä varten on tämän keksinnön tuloksena aikaansaatu koostumus, joka sisältää ainakin 25 paino% bromia, noin 4 - noin 30 paino% bromivetyhappoa ja noin 4 - noin 15 paino% metallibromidia. Metallibromidi valitaan LiBr:sta, NaBr:sta, KBr:sta ja CaBr₂:sta. Koostumus sisältää ainakin
- 20 noin 5%:n bromidi-ioniylimäärän bromin suhteen ylimäärä-bromidi-ionin painoprosenttina ilmaistuna, eikä sen pH ole suurempi kuin noin 1,0.
- Keksinnön tuloksena on edelleen aikaansaatu koostumus,
- 25 joka sisältää noin 10 - noin 40 paino% bromia, noin 4 - noin 20 paino% metallibromidia, noin 5 - noin 24 paino% bromivetyhappoa ja ainakin 10 paino% polaarista orgaanista liuotinta (ts. alkoholia tai happoa). Metallibromidi valitaan litiumbromidista, natriumbromidista, kaliumbromidista ja kalsiumbromidista.
- 30 Keksinnön tuloksena on myös aikaansaatu menetelmä jalometallin, kuten hopean tai kullan, eristämiseksi sen lähteestä. Menetelmässä valmistetaan uuttoliuos laimentamalla edellä kuvatun tyyppinen konsentraatti vedellä ja saatetaan mainittu lähde kosketukseen uuttoliuoksen kanssa muodostaen näin uute, joka sisältää jalometallin.

Keksinnön koostumuksia voidaan lisäksi käyttää menetelmässä mikro-organismien torjumiseksi vesijärjestelmässä tai -virtauksessa. Edellä mainittua tyyppiä olevasta konsentraatista lisätään bromia joko suoraan tai laimentamisen jälkeen vesijärjestelmään tai -virtaukseen, riittävänä määränä mikro-organismikasvun tukahduttamiseksi.

Seuraavaksi keksintöä kuvataan yksityiskohtaisesti sen suositeltuihin suoritustapoihin liittyen ja viittaamalla samalla oheisiin piirustuksiin, joissa:

Kuvan 1 käyrät esittävät liukoisuutta bromin konsentraation funktiona esimerkin 5 testeissä, jotka koskevat kullin liukenevuutta laimennettuihin konsentraatteihin;

Kuvan 2 käyrät esittävät liuenneen kullin määrää ajan funktiona esimerkin 5 simuloituissa kineettisissä erätesteissä, jotka koskevat kullin liukenevuutta konsentraatteihin;

Kuvan 3 käyrä esittää liuenneen kullin määrää ajan funktiona esimerkin 6 kineettisissä pyörivää kiekkoa käyttämällä tehdyissä testeissä, jotka koskevat kullin liukenevuutta konsentraatteihin;

Kuvan 4 käyrä esittää liuenneen kullin määrää ajan funktiona esimerkin 6 simuloituissa kineettisissä erätesteissä, jotka koskevat kullin liukenevuutta konsentraatteihin;

Kuvan 5 käyrä esittää jäähdytystornin veden kokonaisjäähdytysnopeutta (TRO) ajan funktiona esimerkin 8 jäähdytystornin veden käsittelytesteissä; ja

Kuvan 6 käyrä esittää jäähdytystornin veden bakteerittömyyttä ajan funktiona esimerkin 8 testien aikana. Tämä käyrä on päällekkäinen kuvan 5 käyrän kanssa.

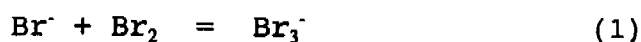
Keksinnön mukaisesti on löydetty epäorgaanisia perbromidikonsentraatteja, joita voidaan edullisesti käyttää monissa sovellutuksissa. Tietyissä käyttömenetelmissä, kuten kullan eristämisessä malmeista, nämä konsentraatit
 5 voidaan laimentaa vedellä siten, että saadaan vesipitoisia työliuoksia, joita menetelmän käytännön sovellutuksissa käytetään. Muissa käyttökohteissa, kuten uima-altaan tai jäähdytystornin veden käsittelyssä konsentraatit voidaan annostella käsiteltävän vesijärjestelmän kierto-
 10 virtaukseen. Vaikka konsentraatit yleensä sisältävät olennaisen prosenttiosuuden ekvivalenttista molekulaarista bromia ja ovat happamia, niiden pH:n ollessa nolla tai pienempi, niillä on huomattaavan matalat höyrynpaineet. Tämä helpottaa konsentraattien käsittelyä ja poistaa vaarat,
 15 jotka liittyvät molekulaarisen bromin käyttöön vastaavissa sovellutuksissa.

Useat keksinnön koostumukset on sovitettu edullisesti kuljetusta, varastointia ja/tai ankaria ilmasto-olosuhteita varten. Näillä eri konsentraateilla on hyvä jääty-
 20 mis/sulamis-stabiilisuus, ja eräillä niistä on poikkeuksellisen alhaiset termodynaamiset kiteytymislämpötilat.

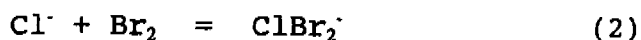
Keksinnön koostumukset on yleensä muodostettu metallibromidista, halidivetyhaposta, molekulaarisesta bromista ja proottisesta liuottimesta. Proottinen liuotin voi olla vesi, alkoholi tai orgaaninen happo, tai niiden seos. Keksinnön koostumukset voivat sisältää 10-40 paino% ekvivalenttista molekulaarista bromia, joka määritellään
 25 molaarisesti molekulaarisen bromin todellisen molaarisen konsentraation, perbromidi-ionin molaarisen konsentraation, hypobromihapon (hypobromous acid) molaarisen konsentraation ja hypobromiitti-ionin molaarisen konsentraation summana. Keksinnön mukaisesti on havaittu, että
 30 koostumuksilla, jotka sisältävät 25% tai enemmän ekvivalenttista molekulaarista bromia, on huomattavan alhaiset bromihöyrynpaineet, erinomainen jäätymis/sulamis-stabiili-

lisuus ja poikkeuksellisen alhaiset termodynaamiset kiteytymislämpötilat. Molekulaarisen bromin konsentraatio on edullisesti noin 30 - noin 35 paino%.

- 5 Kukin koostumus valmistetaan sekoittamalla halogenidi-ionin lähdettä ja molekulaarista bromia sellaisina osuuksina, että bromidi-iona on ylimäärä. Halogenidilähteisiin kuuluvat yleensä sekä metallihalogenidisuolat että vetyhalogenidit. Suositeltavasti halogenidi-ioni on bromidi, ja bromidi-ionin moolisuhde molekulaariseen bromiin on koostumuksessa noin 1,2:1 - 2,0:1, suositeltavimmin noin 1,4:1 - 1,8:1. Liuoksessa molekulaarinen bromi yhdistyy bromidi-ionin kanssa muodostaakseen perbromidia tai perhalogenidisekaonia seuraavien yhtälöiden mukaisesti:



tai



20

Säätämällä bromidi-ionin (ja muiden halogenidi-ionien) osuuksien alueita, komplementaarista vastakationia sekä koostumuksen muodostuksessa käytettyä molekulaarista bromia on havaittu, että höyrynpaineeltaan alhainen liuos voidaan valmistaa sekä ekvivalenttisen Br_2 :n suurilla konsentraatioilla että hyvin alhaisella pH:lla, joka toisin sanoen on nolla tai alempi.

25

Metallibromideihin, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisissa koostumuksissa, kuuluvat alkalimetallisuolat kuten natriumbromidi, kaliumbromidi ja litiumbromidi, ja maa-alkalimetallisuolat kuten kalsiumbromidi. Koostumuksen valmistuksessa käytettyjä vetyhalogenideja ovat HCl , HI ja HBr , suositeltavasti viimeksi mainittu.

35

Keksinnön konsentraatit voivat lisäksi sisältää alkoholia tai pienimoolimassaista orgaanista happoa. Alkoholeilla

ja orgaanisilla hapoilla on pienempi dielektrinen vakio kuin vedellä. Koska edellisten reaktioiden tasapainovakio kasvaa dielektrisen vakion käänteisarvon mukana, orgaanisen liuottimen mukaanottaminen koostumukseen johtaa myös
 5 matalan bromihöyrynpaineen säilymiseen suurissa moleku-
 laarisen bromin konsentraatioissa. Sopivia orgaanisia
 happoja ovat etikka-, propioni-, sukkiini-, adipiini- ja
 vastaavat hapot. Sopivia alkoholeja ovat metanoli, buta-
 noli ja vastaavat.

10

On tunnettua, että alkoholia ja bromia sisältävät koostu-
 mukset voivat olla epästabiileja, tietyissä oloissa myös
 räjähdysherkkiä, johtuen alkoholin reaktiosta bromin
 kanssa. Siten on yleensä suositeltavaa käyttää alkoholin
 15 sijasta muita orgaanisia liuottimia. Kuitenkin, kuten
 Bowman, et al. ovat esittäneet artikkelissa "A Potential
 Hazard in Preparing Bromine-Methanol Solutions", J.
Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 4 (April 1990) 1309-11,
 Br₂/alkoholi-koostumukset voivat olla stabiileja, ja niitä
 20 voidaan käyttää turvallisesti, jos alkoholipitoisuus on
 riittävän pieni. Bowman et al.:issa raportoidaan, että
 metanoli/Br₂-koostumukset ovat olennaisesti ei-reaktiiv-
 sia edellyttäen että alkoholipitoisuus on alle 10 til.%
 alkoholi + Br₂:sta laskettuna.

25

Keksinnön koostumukset, jotka sisältävät bromivetyhappoa
 ja orgaanista proottista liuotinta, on yleensä muodostet-
 tu seuraavasti:

	Br ₂	10-40 paino%
30	metallibromidi	4-30 paino%
	HBr	5-24 paino%
	orgaaninen liuotin	10-40 paino%

Vettä voidaan käyttää osana liuottimesta. Suositeltavasti
 35 koostumukset muodostetaan seuraavasti:

Br_2	20-35 paino%
metallibromidi	8-16 paino%
HBr	10-20 paino%
orgaaninen liuotin	15-30 paino%

5

Näiden koostumusten bromin osahöyrynpaine on alle noin 40 mmHg 20°C:ssa kun bromia on 25% ja niiden bromin höyrynpaine on alle noin 50 mmHg 20°C:ssa kun bromia on 34%. Termodynaamiset kiteytymislämpötilat ovat alueella noin -30°C - noin -50°C 34%:n Br_2 :lla koostumuksilla, joissa vesi on liuottimena ja noin -55°C - noin -68°C koostumuksilla, joissa liuottimena on orgaaninen liuotin. pH on alle 1,0 ja suositeltavasti alle 0,20. Suositeltavilla koostumuksilla on pH < 0.

15

Siitä riippumatta, sisältääkö liuotin vettä, orgaanista happoa tai niiden seosta, on erityisen suositeltavaa, että Br_2 -konsentraatio on suurempi kuin 25%. Tällaiset koostumukset muodostetaan seuraavasti:

20

Br_2	≥ 25 paino%
HBr	4-20 paino%
metallibromidi	4-15 paino%
$[\text{Br}^-]/[\text{Br}_2]$	1,2:2,0 (moolisuhde)
proottinen liuotin	tasap.

25

pH on < 0. Suositeltavammin tällaiset koostumukset muodostetaan seuraavasti:

30

Br_2	25-35 paino%
HBr	10-20 paino%
metallibromidi	10-15 paino%
$[\text{Br}^-]/[\text{Br}_2]$	1,4:1,8 (moolisuhde)
proottinen liuotin	tasap.

35

pH on jälleen < 1. Tällaiset koostumukset voivat edullisesti sisältää $\geq 30\%$, optimaalisesti 32-36% Br_2 , ja bro-

midin molaarisen $\geq 30\%$:n ylimäärän Br_2 :n suhteen.

Vastaavat koostumukset, joissa HBr on korvattu HCl :lla on suositeltavasti muodostettu seuraavasti:

5

Br_2	≥ 25 paino%
HCl	≥ 4 paino%
metallibromidi	10-15 paino%
$[\text{H}_2\text{O}]/[\text{NaBr}]$	$\geq 4,0$ (painosuhte)

10 ja niiden pH on < 0

NaBr_3 -koostumuksilla on erityisen suositeltavaa, että koostumuksen natriumionipitoisuus on alueella noin 1 - noin 3 paino%, ja että Na^+ :n moolisuhte ekvivalenttiseen Br_2 :een ei ole suurempi kuin noin 0,8. On havaittu, että
 15 että tällaiset suhteellisen alhaiset Na^+ -osuudet johtavat suhteellisen alhaiseen termodynaamiseen kiteytymislämpötilaan ja konsentraatin erinomaiseen jäätymis/sulamisstabiilisuuteen. Jäätymisen/sulamisen suhteen stabiilin
 20 NaBr_3 -konsentraatin suositeltava koostumus on:

	NaBr	5-15%
	Hbr	15-30%
	Br_2	25-35%
25	H_2O	tasap.

E erityisen suositeltava matala- Na^+ -koostumus sisältää:

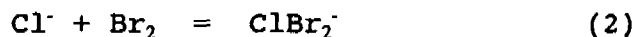
	NaBr	5-10%
30	Hbr	17-27%
	Br_2	30-35%
	H_2O	tasap.

Kalsiumbromidikoostumuksilla on poikkeuksellisen matala
 35 höyrynpaine korkeilla ekvivalenttisen molekulaarisen bromin konsentraatioilla. Tämän uskotaan johtuvan kalsiumbromidin suuremmasta ionivahvuudesta alkalimetallibromi-

deihin verrattuna. Suurempi ionivahvuus pyrkii kasvattamaan tasapainovakiota reaktioille:



5 tai



Ekvivalenttisen molekulaarisen bromin 25% konsentraatiolla $\text{Ca}(\text{Br}_3)_2$ -konsentraattien bromin osahöyrynpaine on alle noin 40 mmHg 20°C:ssa, kun taas ekvivalenttisen molekulaarisen bromin 34% konsentraatiolla niiden bromin osahöyrynpaine on alle noin 50 mmHg tässä lämpötilassa. Lisäksi kalsiumperbromidikoostumuksilla on erityisen alhaiset termodynaamiset kiteytymislämpötilat (TCT), esim. alueella noin -50°C - noin -60°C, kun liuottimena on vain vesi, ja alle -60°C, kun liuotin sisältää orgaanista liuotinta. Tällaisten TCT-arvojen uskotaan myös johtuvan näiden koostumusten suuremmista ionivahvuuksista alkali-

15 metalliperbromideihin verrattuna. Kalsiumperbromidikoostumukset muodostetaan suositeltavasti seuraavasti:

20

	Br_2	≥ 25 paino%
	CaBr_2	≥ 5 paino%
	HBr	≥ 10 paino%
25	$[\text{Br}^-]/[\text{Br}_2]$	1,4:1,8 (moolisuhde)
	ja niiden pH on $< 1,0$.	

Edellä kuvatut konsentraatit valmistetaan suositeltavasti lisäämällä bromidi tai muu halogenidisuola ja vetyhalogenidi proottiseen liuottimeen ja lisäämällä sitten nestemäistä bromia happamaan bromidisuolaliuokseen. Tämä sekvenssi takaa bromidi-ioniylimäärn läsnäolon reaktiolle nestemäisen bromin kanssa perbromidin tai XBr_2^- -ionin (jossa X on halogenidi) muodostamiseksi bromilisäyksen aikana. Sekä bromidisuolasta että vetyhalogenidista valmistetaan edullisesti kyllästettyjä tai lähes kyllästettyjä esiseosliuoksia, ja nämä esiseosliuokset lisätään veteen

30

35

```

prekursoriliuoksen valmistamiseksi, johon nestemäinen
bromi lisätään. Siten esimerkiksi liuos, joka sisältää
orgaanista proottista liuotinta, voidaan valmistaa se-
koittamalla:

```

- | | | |
|----|--|--------------------------|
| 5 | 10-40 paino% | orgaanista liuotinta |
| | 8-45 paino% | 46 paino%:n NaBr-liuosta |
| | 10-50 paino% | 48 paino%:n HBr-liuosta |
| | 10-40 paino% | nestemäistä bromia |
| | tai | |
| 10 | 10-40 paino% | orgaanista liuotinta |
| | 8-40 paino% | 52 paino%:n CaBr-liuosta |
| | 10-50 paino% | 48 paino%:n HBr-liuosta |
| | 10-40 paino% | nestemäistä bromia |
| | tai | |
| 15 | 10-40 paino% | orgaanista liuotinta |
| | 10-50 paino% | 38 paino%:n KBr-liuosta |
| | 10-50 paino% | 48 paino%:n HBr-liuosta |
| | 10-40 paino% | nestemäistä bromia |
| | tai | |
| 20 | 10-40 paino% | orgaanista liuotinta |
| | 7-35 paino% | 54 paino%:n LiBr-liuosta |
| | 10-50 paino% | 48 paino%:n HBr-liuosta |
| | 10-40 paino% | nestemäistä bromia |
| 25 | Kun liuottimena on pelkästään vesi, NaBr ₃ -konsentraatti valmistetaan suositeltavasti sekoittamalla: | |
| | 6-40 paino% | vettä |
| | 9-35 paino% | 46 paino%:n NaBr-liuosta |
| 30 | 10-50 paino% | 48 paino%:n HBr-liuosta |
| | ≥ 25 paino% | nestemäistä bromia |

35 Vaikka konsentraatit suositeltavasti valmistetaankin edellä kuvatulla tavalla, ne voidaan muodostaa myös happottamalla bromaattisuolan ja bromidisuolan alkalinen liuos. Tällainen alkalinen konsentraatti voidaan valmistaa esim. tavalla, jota on kuvattu US-hakemuksessa Ser.

No. 401,036 (asiamiehen viite GLC 4007A). Hapetus muuttaa bromaatin bromiksi seuraavan yhtälön mukaisesti:



5

Hapetus nollaa lähestyvään pH-arvoon ajaa edellistä yhtälöä kvantitatiivisesti oikealle. Yhtälön (1) Br_2 :n reaktio Br^- :n kanssa edistää edelleen bromaatin muutosta.

- 10 Keksinnön koostumukseen kuuluvat lisäksi vetyperbromidikoncentraatit, jotka on muodostettu seuraavasti:

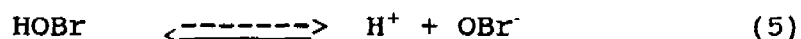
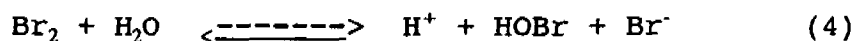
	Br_2	≥ 15 paino%
	HBr	15-40 paino%
15	orgaaninen liuotin	40-60 paino%

Kun liuottimena on pelkästään vesi, koostumus sisältää suositeltavasti:

20	Br_2	≥ 25 paino%
	HBr	30-40 paino%

- 25 25%:n bromikoncentraatiossa ja 20°C:n lämpötilassa näillä HBr_3 -koostumuksilla bromin osahöyrynpaine on alle noin 40 mmHg.

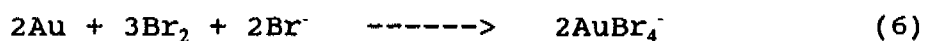
- 30 On huomattava, että keksinnön konsentraattien koostumukset ovat - kuten edellä on kuvattu - määräkoostumuksia, ts. niiden komponenttien yhdistelmiä, joista konsentraatit on muodostettu, konsentraatteja muodostettaessa käytettyinä suhteellisina osuuksina. Kuten on osoitettu nämä koostumukset ovat tasapainokoostumuksia Br_2 :n ja Br^- :n muuttamiseksi Br_3^- :ksi. Lisäksi jonkin verran Br_2 :sta reagoi veden kanssa muodostaen hypobromihappoa, joka puolestaan dissosioituu rajoitetusti:
- 35



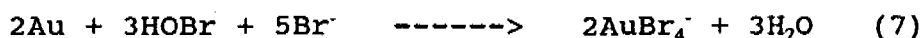
Tunnettuihin tasapainovakioihin perustuen voidaan laskea
 5 kunkin määräkoostumuksen tarkka tasapainokoostumus. Täl-
 laiset tasapainokoostumukset sisältyvät tähän keksintöön
 siitä riippumatta, kuinka ne on muodostettu. Selvyyden ja
 yksinkertaisuuden vuoksi konsentraatit on kuitenkin mää-
 ritelty niiden määräkoostumuksina vedestä, bromidisuolas-
 10 ta, vetyhalidista ja nestebromista edellä kuvatulla ta-
 valla.

Jalometallien talteenottamiseksi keksinnön konsentraatit
 laimennetaan uuttoliuoksen valmistamiseksi, jota käyte-
 15 tään olennaisesti tavalla, joka on kuvattu tämän hakijan
 vireillä olevassa rinnakkaisessa US-hakemuksessa Ser. No.
 401,036 (asiamiehen viite No. GLC 4007A). Siten edellä
 kuvatun tyyppinen konsentraatti laimennetaan uuttoliuok-
 sen valmistamiseksi, joka sisältää noin 0,01 - noin 1
 20 paino%, suositeltavasti noin 0,02 - noin 0,5 paino% ek-
 vivalenttista molekulaarista bromia, noin 0,005 - noin 10
 paino%, suositeltavasti noin 0,01 - noin 1 paino% bromi-
 di-ioneja ja noin 0,005 - noin 15 paino%, suositeltavasti
 noin 0,01 - noin 1,5 paino% halogenidi-ioneja. Tietyissä
 25 sovellutuksissa, kuten esim. metallisen kullan talteenot-
 tamisessa sähköpiirilevyistä tai koruromusta, voidaan
 kuitenkin käyttää konsentroidumpaa uuttoliuosta. Sellai-
 nen voidaan valmistaa edellä kuvatuista konsentraateista
 kohtuullisella vesilaimennuksella. Eräissä tapauksissa
 30 konsentraattia voidaan käyttää myös suoraan metallisen
 kullan tai hopean liuottamiseen.

Kulta ja hopea eristetään niiden lähteestä, esim. jauhe-
 tusta kultamalmista, saattamalla lähdemateriaali koske-
 35 tukseen vesipitoisen bromiuuttoliuoksen kanssa. Kullan
 ollessa kyseessä sen hapettumisen ja ja kompleksoitumisen
 uskotaan kulkevat seuraavien yhtälöiden mukaan:



tai

 H^+ 

- 5 Malmin luonteesta riippuen sen (tai muun lähdemateriaalin) ja uuttoaineen suhteelliset osuudet voivat olla sellaiset, että uuttoliete sisältää noin 0,5 - noin 45 kg (1-100 lbs.) aktiiviainetta/tonni lähdettä. Aktiiviaine määritellään tässä tapauksessa bromidin, perbromidin, 10 metallihypobromiitin, hypobromihapon ja molekulaarisen bromin määrien summana uuttoliuoksessa.

- Jos lähdemateriaalina on vaikeasti käsiteltävä malmi, se voi vaatia esikäsittelyä sulfidi- ja hiilimateriaalien 15 poistamiseksi. Tämä voidaan suorittaa alalla tunnetuilla menetelmillä kuten pasuttamalla tai painehapetuksella. Pasuttaminen voi olla riittävä esikäsittely, jos se suoritetaan 500-750°C:n lämpötilassa. Keksinnön uuttkoostumusta ja menetelmää voidaan käyttää myös edullisesti 20 kullan eristämiseen hyvälaatuisista helposti käsiteltävistä malmeista, huonolaatuisista vaikeasti käsiteltävistä ja oksidimalmeista, sekä sen talteenottamiseen sähkökomponenttitiromusta ja koruromusta. Koostumusta ja menetelmää voidaan käyttää hopean talteenottoon erilaisista 25 lähteistä, kuten valokuvausfilmeistä.

- Uuttoliuoksessa olevaa malmilietettä sekoitetaan suositeltavasti jalometallin siirtymisen edistämiseksi malmihiukkasista vesifaaasiin. Näin saadaan uute, joka sisältää bromidi-ionien kanssa kompleksoitunutta kultaa tai hopeaa. Uutto voidaan suorittaa vallitsevassa lämpötilassa. Kontaktia ylläpidetään suositeltavasti noin 2-6 tunnin ajan kullan tai hopean maksimisiirtymisen saavuttamiseksi malmista.

35

Kun jalometallilähteen käsittely uuttoliuuksella on suoritettu loppuun, uute erotetaan uutetusta malmista esim.

- suodattamalla. Suodos (uute) pestään vesipitoisella pesu-
 aineella, kulutettu pesuliuos yhdistetään suodokseen, ja
 yhdistetty suodos ja pesuliuos käsitellään jalometallin
 talteenottamiseksi siitä. Suodatinkakku pestään edulli-
 5 sesti - varsinkin hopean ollessa kyseessä - 2-4 moolisel-
 la HCl:llä. Suodatinkakun peseminen tällä tavalla voi
 aikaansaada vielä hopean erottumista kakusta AgCl_2^- :n muo-
 dossa. 4M HCl-liuos on erityisen suositeltava.
- 10 Kulta voidaan erottaa yhdistetystä suodoksesta ja pesu-
 liuoksesta tavanomaisella tavalla, kuten sinkki- tai alu-
 miinisaostuksella, ioninvaihdolla, hiiliadsorptiolla tai
 elektrolyyttisesti. Keksinnön uuttoliuosta voidaan vas-
 taavalla tavalla käyttää hopean erottamiseen.
- 15 Vesijärjestelmien kuten uima-altaiden ja jäähdytystornien
 säiliöiden desinfioinnin yhteydessä konsentraatti voidaan
 lisätä veteen monin eri tavoin. Edullisesti konsentraatti
 annostellaan kiertovesivirtaukseen. Esim. jäähdytystor-
 20 nin tapauksessa konsentraatti voidaan annostella vesivir-
 taukseen, joka kiertää jäähdytystornin ja sen
 jäähdyttämien lämmönvaihtimien välillä. Uima-altaan ol-
 lessa kyseessä vettä voidaan poistaa altaasta jatkuvana
 virtauksena tai jaksottaisesti ja kierrättää se bromi-
 25 naattorin kautta, johon konsentraatti lisätään. Halut-
 taessa konsentraatti voidaan laimentaa vedellä ennen sen
 lisäämistä käsiteltävään vesijärjestelmään.
- Uima-altaan käsittelyn yhteydessä konsentraattia tulisi
 30 lisätä määränä, joka on riittävä tappamaan kiertovedessä
 olevat bakteerit. Näin voidaan menetellä myös jäähdytys-
 tornin veden suhteen. Jäähdytystornin vesi käsitellään
 kuitenkin edullisesti vain niin vähäisellä bromikonsent-
 raattimäärällä, että se riittää estämään mikro-organis-
 35 mien kasvun, mutta ei tappamaan niitä. Tämä menettely
 pienentää bromin kulutusta ja minimoi jäähdytystornin
 niiden komponenttien, putkien ja lämmönvaihtimien korroo-

sion, joissa jäähdytysvettä käytetään. Konsentraatti lisätään suositeltavasti jäähdytystornin säiliöön syrjäytyspumppulla, esim. kalvopumppulla. Peristalttinen pumppu on suositeltavin, koska se on käynnistysitsetäyttöinen eikä siinä esiinny lappovaikutusta. Syöttönopeudella, joka on riittävä säilyttämään kokonaisjäännöshapetintason (TRO) välillä noin 0,2-0,7 ppm (Cl₂:na) mitattuna, voidaan estää mikrokasvuston syntyminen ja samalla minimoida putkien, pumppujen ja jäähdytystornin muiden järjestelmäkomponenttien korroosio.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä.

ESIMERKKI 1

Valmistettiin prekursorikoostumuksia lisäämällä veteen 48%:n HBr-liuosta ja 46%:n NaBr-liuosta. Prekursoriliuokseen lisättiin nestemäistä bromia siten, että saatiin happamia konsentraatteja, jotka sisälsivät 34 paino% ekvivalenttista molekulaarista bromia. Käyttämällä taulukossa 1 esitettyjä veden, HBr-liuoksen, NaBr-liuoksen ja nestemäisen bromin määriä saatiin hyväksyttäviä liuoksia.

Taulukko 1

	<u>Koostumus</u>	<u>H₂O(g)</u>	<u>48% HBr(g)</u>	<u>46% NaBr(g)</u>	<u>Br₂(g)</u>	<u>pH</u>
25	25	26	10	30	34	<0
	26	16	20	30	34	<0
	27	6	30	30	34	<0
30	28	36	10	20	34	<0
	29	24	20	20	34	<0
	30	14	30	20	34	<0
	32	36	20	10	34	<0
	33	26	30	10	34	<0

Nämä liuokset olivat kirkkaita ja stabiileja. Seisoessa ei tapahtunut faasierottumista.

ESIMERKKI 2

Käyttäen esimerkin 1 menettelyä valmistettiin 34 paino% ekvivalenttista molekulaarista bromia sisältäviä happamia konsentraatteja vedestä, 46 paino%:n NaBr-lioksesta ja 37 paino%:n HCl-liuoksesta. Käyttämällä taulukossa 2 esitettyjä määriä saatiin hyväksyttäviä koostumuksia.

Taulukko 2

	<u>Koostumus</u>	<u>H₂O(g)</u>	37% <u>HCl(g)</u>	46% <u>NaBr(g)</u>	<u>Br₂(g)</u>
10	1	26	10	30	34
	13	26	10	30	34
	14	16	20	30	34
15	15	6	30	20	34
	17	24	20	20	34
	18	14	30	20	34

ESIMERKKI 3

20

Käyttäen esimerkin 1 menettelyä valmistettiin 34 paino% ekvivalenttista bromia sisältäviä happamia konsentraatteja vedestä, 48 paino%:n HBr-lioksesta, 52 paino%:n CaBr₂-liuoksesta ja nestemäisestä bromista. Käyttämällä taulukossa 3 esitettyjä määriä saatiin hyväksyttäviä koostumuksia.

Taulukko 3

	<u>Koostumus</u>	<u>H₂O(g)</u>	48% <u>HBr(g)</u>	52% <u>CaBr₂(g)</u>	<u>Br₂(g)</u>	<u>pH</u>
30	37	26	10	30	34	<0
	38	16	20	30	34	<0
	39	6	30	30	34	<0
	40	36	10	20	34	0,6
	41	24	20	20	34	0,2
35	42	14	30	20	34	<0
	44	36	20	10	34	0,7
	45	26	30	10	34	0,4

Valmistettiin lisäkoostumuksia CaBr_2 :sta, Br_2 :sta, metanolista, joko HBr :stä tai HCl :stä, ja mahdollisesti vedestä. Käyttämällä taulukossa 4 esitettyjä määriä saatiin hyväksyttäviä koostumuksia.

5

Taulukko 4

Koost.	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	48%	37%	52%	$\text{Br}_2(\text{g})$	$\text{MeOH}(\text{g})$
		$\text{HBr}(\text{g})$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{CaBr}_2(\text{g})$		
1	--	30	--	20	34	16
10 2	10	--	--	41	34	15
3	--	33	--	33	34	--
4	--	--	16	30	34	20
5	--	--	--	40	34	20

15

ESIMERKKI 4

Valmistettiin happamia konsentraatteja vedestä tai orgaanisesta liuottimesta, 46 paino%:n NaBr -liuoksesta, 48%:n HBr -liuoksesta ja nestemäisestä bromista. NaBr - ja HBr -liuokset lisättiin veteen tai orgaaniseen liuottimeen ja prekursoriseokseen lisättiin kohtuullisella nopeudella nestemäistä bromia. Seosta sekoitettiin jatkuvasti mutta ei liian voimakkaasti Br_2 :n lisäyksen aikana. Valmistettiin neljä erillistä konsentraattia, joista kukin oli stabiili, kirkas neste. Mitattiin osahöyrynpaineet 24 tuntia konsentraattien muodostamisen jälkeen. Konsentraattien koostumukset niiden bromin osahöyrynpaineet ja termodynaamiset kiteytymislämpötilat on esitetty taulukossa 5.

30

Taulukko 5Esimerkin 4 koostumusten fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet

5		Koost.	Koost.	Koost.	Koost.
	<u>Parametrit</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
	p.% H ₂ O	--	--	6	10
	p.% metanoli	15	26	--	--
10	p.% 46% NaBr tai 52% CaBr ₂ tai 38% KBr tai 54% LiBr	25	42	30	20
	p.% 48% HBR	25	--	30	36
	p.% Br ₂	34	34	34	34
	Titratu Br ₂ %	33,6	34,6	35,1	34,5
	Tiheys (g/ml)	1,67	1,56	1,92	1,72
15	Osahöyrynp. (mmHg 20°C)	22,5	39,5	48,5	39,5
	Kiteyt. lämpötila °C	-55<X<-68	X<-68	-50	-30
	pH	X<0	0,11	X<0	X<0

Suoritettiin testejä kullaan liukenevuudesta näihin konsentraatteihin. Testattiin liukoisuuksia viidellä erilaisella ekvivalenttisella molekulaarisella bromikonsentraatiolla laimentamalla kukin konsentraatti vedellä ennen liukoisuuden testaamista. Nämä 34%:n bromikonsentraattien konsentraatiot olivat 2,00 g/l, 1,00 g/l, 0,40 g/l, 0,20 g/l ja 0,10 g/l. Konsentraattiin lisätyn kullaan määrää vaihdeltiin bromipitoisuuden mukaan. Kun kutakin kulta-näytettä oli sekoitettu laimennetussa konsentraatissa 24 tunnin ajan, liuokset suodatettiin käyttäen 0,45 mikronin membraania. Kulta-analyysi suoritettiin ICP:llä käyttäen Thermo Jarrell Ash Atomscan 25:a. Kullaan liukoisuus on esitetty kuvassa 1.

Suoritettiin myös simuloituja kineettisiä erätestejä kunkin tämän esimerkin konsentraatin aktiivisuuden määrittämiseksi kullaan liuotuksen suhteen. Kokeet suoritettiin käyttämällä Corning-sekoituslevyjä ja suljettuja lasipulloja. Kussakin testiajossa pantiin miinus 325 meshin jau-

hettu kultanäyte (puhtaus 99,99%) konsentraatiossa 0,6 g/l konsentraattinäytteeseen, joka oli laimennettu 2 g/l:n ekvivalenttisen molekulaarisen bromin konsentraatioon. Kineettisen testierän kokonaistilavuudeksi tehtiin 500 ml deionisoitua vettä lisäämällä. Saatua seosta sekoitettiin huoneenlämmössä. Otettiin 20 ml:n näyte 0,25, 0,5, 1, 2, 4 ja 24 tunnin aikavälein. Erän tilavuus pidettiin testin kuluessa vakiona lisäämällä deionisoitua vettä ekvivalenttisesti poistetun näytteen tilavuuden kanssa. Kineettisten testien tulokset on esitetty kuvassa 2.

ESIMERKKI 5

Esimerkin 4 neljää konsentraattia testattiin reagensseina kullan erottamiseksi vaikeasti käsiteltävästä kultakonsentraattinäytteestä. Näiden testien tulokset on esitetty taulukoissa 6-9.

Taulukko 6

Vaikeasti käsiteltävän konsentraatin uutto

	Näytekoko	50,00 g pasute
25	Kuiva-anal. (pasute)	17,3 oz/t Au
	Syöttövalm.	-100 mesh; pasut. 700°C:ssa
	Olot	22°C; pH 5; 20,0% kiintoain.
		4 h sekoit; ORP 930 mv
30	Uuttoaine	1,0 g Koostumus 1

Metallurginen tasapaino

	Uutett. pasute 50,00 g	17,3 oz/t Au (29,64 mg)
35	Suodos 65,0 ml	43,17 mg/l Au (28,06 mg)
	Jäännös 47,9 g	1,11 oz/t Au (1,82 mg)
	Liennut Au	93,91%

Taulukko 7Vaikeasti käsiteltävän konsentraatin uutto

5	Näytekoko	50,00 g pasute
	Kuiva-anal. (pasute)	17,3 oz/t Au
	Syöttövalm.	-100 mesh; pasut. 700°C:ssa
	Olot	22°C; pH 5; 20,0% kiintoain.
		4 h sekoit; ORP 930
10	Uuttoaaine	1,0 g Koostumus 2

Metallurginen tasapaino

15	Uutett. pasute 50,00 g	17,3 oz/t Au (29,64 mg)
	Suodos 650 ml	44,62 mg/l Au (29,00 mg)
	Jäännös 44,4 g	1,19 oz/t Au (1,96 mg)
	Liennut Au	93,67%

20

Taulukko 8Vaikeasti käsiteltävän konsentraatin uutto

25	Näytekoko	50,00 g pasute
	Kuiva-anal. (pasute)	17,3 oz/t Au
	Syöttövalm.	-100 mesh; pasut. 700°C:ssa
	Olot	22°C; pH 5; 20,0% kiintoain.
		4 h sekoit; ORP 930 mv
30	Uuttoaaine	1,0 g Koostumus 3

Metallurginen tasapaino

35	Uutett. pasute 50,00 g	17,3 oz/t Au (29,64 mg)
	Suodos 650 ml	46,04 mg/l Au (29,93 mg)
	Jäännös 47,95 g	1,00 oz/t Au (1,64 mg)
	Liennut Au	94,81%

40

Taulukko 9Vaikeasti käsiteltävän konsentraatin uutto

45	Näytekoko	50,00 g pasute
	Kuiva-anal. (pasute)	17,3 oz/t Au
	Syöttövalm.	-100 mesh; pasut. 700°C:ssa
	Olot	22°C; pH 5; 20,0% kiintoain.
		4 h sekoit; ORP 930 mv
50	Uuttoaaine	1,0 g Koostumus 4

Metallurginen tasapaino

	Uutett. pasute 50,00 g	17,3 oz/t Au (29,64 mg)
	Suodos 492,65 ml	63,14 mg/l Au (31,11 mg)
5	Jäännös 44,4 g	0,695 oz/t Au (1,06 mg)
	Liuennut Au	96,7%

ESIMERKKI 6

10

Käyttäen esimerkissä 1 kuvattua menetelmää valmistettiin konsentraatti, jonka koostumus oli sama kuin taulukon 4 (esimerkki 4) koostumuksen 4. Testattiin tämän koostumuksen kykyä kullan erottamiseen malmista käyttäen pyörivää kiekkoa ja myös esimerkissä 4 kuvattua simuloitua eräteknikkaa.

Pyörivä kiekko-testi suoritettiin käyttämällä Pine Instrument model AFASR Rotator-laitetta, jossa on kulta-kiekkoelektrodi. Kokeen parametrit olivat:

	lämpötila	25°C
	pyörimisnopeus	500 rpm
	näytteen tilavuus	200 ml
25	elektrodin pinta-ala	0,203 cm ²
	perbromidikoostumus	5 g/l
	pH	3,2

Pyörivä kiekko-koe aloitettiin tuomalla pyörivä kulta-kiekkoelektrodi liuokseen. Liuosnäytteitä otettiin 5 minuutin välein kulta-analyysia varten, ja mitattiin pH ja lämpötila.

Simuloiduissa kineettisissä eräkokeissa otettiin näytteitä 0,16, 0,33, 0,5, 1, 2, 4, 8 ja 24 tunnin välein.

Molemmissa kokeissa tilavuus pidettiin vakiona lisäämällä deionisoitua vettä kompensoimaan näytteen poisto. Kaikki kulta-analyysit tehtiin ICP:llä (Inductively Coupled

Plasma Spectrophotometer) käyttäen Thermol Jarrell Ash Atomsan 25 -laitetta.

Simuloitujen kineettisten erätestien tulokset on esitetty kuvassa 3 ja pyörivä kiekko-kokeiden tulokset on esitetty kuvassa 4.

ESIMERKKI 7

Valmistettiin taulukon 10 määräkoostumusten mukaisia koostumuksia. Mitattiin kunkin koostumuksen bromin osahöyrinpaine ja alkukiteytymislämpötila. Tulokset on myös esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10

15

	NaBr	HBr	Br ₂	H ₂ O		
<u>Koost.</u>	<u>p. %</u>	<u>p. %</u>	<u>p. %</u>	<u>p. %</u>	<u>F_C¹</u>	<u>p.Vp²</u>
A.*	28,1	0	43,7	28,1	-	79,5
C.	9,55	9,69	21,1	59,7	-15	42,0
20 D.*	-	24,6	48,7	26,7	-	74,5
E.	15,8	16,0	35,0	33,2	+13	-
F.	8,3	26,8	24,1	40,8	-35	28,0
G.	7,2	23,1	34,7	35,1	-2	42,0
H.	7,4	23,9	32,5	36,3	-2	40,0
25 K.	10,3	19,2	28,2	42,4	-6	37,0
L.	13,6	13,4	30,1	42,9	-5	47,5
M.	4,88	29,1	23,8	42,2	-	24,0
N.	3,75	22,4	41,4	32,4	-	53,0
O.	4,3	25,7	32,8	37,2	-	29,0

30

1 Ensimmäisen kiteen (F_C) esiintymislämpötila °C

2 Bromin osahöyrinpaine mmHg

* A = NaBr₃ ja D = HBr₃

35 Taulukossa 11 on esitetty taulukon 10 koostumusten F, G, H, M, N ja O NaBr/HBr-suhde, Br₂-pitoisuus ja bromin osahöyrinpaine.

Taulukko 11

5	<u>Koost.</u>	<u>NaBr/HBr</u>		<u>Br⁻/Br₂</u>		<u>Br₂</u> <u>p. %</u>	<u>mol. %</u>	<u>Vp[*]</u>
		<u>paino</u> <u>suhde</u>	<u>mooli</u> <u>suhde</u>	<u>paino</u> <u>suhde</u>	<u>paino</u> <u>suhde</u>			
	F.	0,31	0,24	1,4	24,1	5,3	28	
	G.	0,31	0,25	0,8	34,7	8,6	42	
	H.	0,31	0,25	0,9	32,5	7,9	40	
	M.	0,17	0,13	1,4	23,8	5,1	24	
10	N.	0,17	0,13	0,6	41,4	10,9	53	
	O.	0,17	0,13	0,9	32,8	7,8	29	

* Br₂:n osahöyrynpaine mmHg

- 15 Koostumukset G ja H valmistettiin lisäämällä bromia koostumukseen F. Kunkin koostumuksen F - H NaBr/HBr-painosuhte on 0,31, mutta niiden bromipitoisuudet ovat erilaisia. Nähdään, että bromin osahöyrynpaine on 40 mmHg bromipitoisuudessa 32,1% ja Br⁻/Br₂-painosuhte 0,9. Koostumusten M, N ja O, joiden NaBr/HBr-painosuhte on vain 0,17, höyrynpaineet näyttävät taas olevan alempia vertailukelpoisilla Br⁻/Br₂-suhteen ja Br₂-pitoisuuden yhdistelmillä. Siten keksinnön suositelluilla koostumusalueilla NaBr/HBr-suhde on alle 0,25, suositeltavasti alle noin 0,2, jolloin Br⁻/Br₂-painosuhte on ainakin noin 1,0 ja bromipitoisuus ainakin noin 30 paino%.

- Testattiin taulukon 10 jokaisen koostumuksen kyky erottaa kulta malmikonsentraateista, ja ne kaikki havaittiin tehokkaiksi tähän tarkoitukseen.

ESIMERKKI 8

- Valmistettiin happamia bromikonsentraatteja, joiden koostumukset on esitetty taulukossa 12. Mitattiin Br₂-osapaine ja muut parametrit. Myös ne on esitetty taulukossa 12. Tämän taulukon koostumukset ovat tehokkaita jalometallien

erotukseen ja teolliseen vedenkäsittelyyn.

Taulukko 12

5	Orgaaninen liuotin	----	Etikkahappo	Propionihappo
	p.% H ₂ O (48% HBr:stä)	33,8	19,3	19,3
	p.% 48% HBr	65,0	37,0	37,0
	p.% org.liuotin	----	28,0	28,0
10	p.% Br ₂ (kokeell.)	36,5	36,8	36,6
	pH	<0	<0	<0
	Br ₂ osapaine mmHg 20°C	39,0	20,0	17,0
	Tiheys g/ml	1,87	1,64	1,60
	Kiteyt.lämpöt.°C	-45	<-50	-42

15

ESIMERKKI 9

Jäähdytystornin vettä käsiteltiin taulukon 12 ensimmäisen sarakkeen (esimerkki 8) mukaisella konsentraatilla. Konsentraatti syötettiin jäähdytystornin säiliöön käyttäen kalvopumppua (Liquid Metronics, Model A151-92T) ja #15 Viton-putkea. Käytettiin kahta menetelmää tuotteen tehok-
 20 kaimman syötön määrittämiseksi. Ensimmäisessä menetelmässä tuotteen annettiin yksinkertaisesti tippua veteen
 25 pumpun poistopuolelle kiinnitetyn putken päästä. Syöttönopeus laskettiin mittaamalla asteikolla varustettuun
 lieriöön pumpattu tilavuus 1 minuutin aikana. Putken viimeinen 30 cm osuus (1 ft) sijoitettiin vaakatasoon veden
 pinnan suhteen noin 45 cm korkeudelle (1,5 ft). Toisessa
 30 menetelmässä syöttöputken pää oli vedenpinnan alapuolella. Syöttönopeus laskettiin samalla tavalla kuin ensimmäisessä menetelmässä, mutta nyt käytettiin pumpussa suurempaa iskunpituutta ja taajuutta lappovaikutuksen estämiseksi. Ainoa osoitus oikeasta pumpun toiminnasta oli rus-
 35 kean pilven läsnäolo vedessä pumpun ollessa käynnissä.

Kokonaisjäännöshapen (TRO) näyte otettiin suunnilleen

veden kääntöpisteessä ennen sen ohjaamista takaisin tor-
niin. TRO määritettiin Hach Cl-17 kloorianalysattorilla.
Analysaattorissa käytetään DPD-kolorimetrasta menetelmää,
5 jossa analysaattori vertailee raakaveden optista absor-
banssia DPD-reagensseilla varustetun veden optiseen ab-
sorbanssiin. Eroa käytetään laskettaessa TRO ppm:nä Cl_2 -
na. Menetelmään käytetty optinen taajuus oli 510 nm. Cl-
17:ssä oli kahden desimaalin LED-näyttö tulosten ilmoit-
tamiseksi heti sekä myös piirturi tulosten tallentamiseksi.
10 si. Analysaattorin tarkkuus testattiin käsikäyttöisellä
DPD-kolorimetrilla (colorwheel).

Jäähdytystornin veden mikrobiitiheyden mittaamiseen käy-
tettiin Selecticult-TTC (Scott Laboratories Inc.) kasto-
15 liuskoja. Näytteenottokohdat olivat jäähdytystornin säi-
liössä, säiliön yläpuolella ja normaalissa käyttöveden
analyysikohdassa. Kastoliuskat upotettiin veteen noin 1
sekunniksi ja inkuboitiin sitten huoneenlämmössä 2-3 päi-
vää ennen liuskojen lukemista.

20

Taulukossa 13 on esitetty kaikki testien aikana saadut
jäähdytystornitulokset. Jäähdytysvesinäytteistä analysoi-
ttiin kalsiumkonsentraatio, jäännöskloori ja pH. Missään
testiviikon tuloksista ei esiintynyt merkittäviä muutok-
25 sia konsentraatiossa tai tasossa.

Taulukko 13

Laitostulokset

30	Testi- päivä	Kalsium	Alkali- suus	Johta- vuus	Fosfaatti	Kloori	pH
	1.	50 ppm	20 ppm	240 mV	100 ppm	0,1 ppm	T.T
	2.	60 ppm	40 ppm	240 mV	100 ppm	0,1 ppm	T.5
	3.	--	2 ppm	--	--	--	-
35	4.	50 ppm	18 ppm	240 mV	50 ppm	0,4 ppm	T.5
	5.	50 ppm	18 ppm	240 mV	50 ppm	0,3 ppm	T.5

Taulukossa 14 on esitetty tulokset, jotka saatiin toisena
testipäivänä. Tuloksiin kuuluvat aika, ilman lämpötila,

TRO, CN-1767:n volumetrinen syöttönopeus, syöttömenetelmä, pumpun asetus ja mikrobiitiheys. Alkumikrobiitiheys oli noin 10^5 organismia/ml. Aamulla klo 9.45 alettiin syöttää konsentraattia noin 2,0 ml/min antamalla tuotteen tippua veteen. Pumpun iskunpituus asetettiin pienimpään arvoonsa ja sen taajuudeksi säädettiin (noin) 25 iskua/min (spm). TRO tallennettiin joka tunti ja 14.45 TRO stabiloitui arvossa 0,27 ppm Cl_2 :na. Syöttönopeutta lisättiin tällöin noin 4,0 ml:aan/min muuttamalla pumpun taajuus 35 spm:ään säilyttäen samalla minimi-iskunpituus. Seuraavan 15 tunnin aikana keskimääräinen TRO oli 0,44 Cl_2 :na.

Taulukko 14

6. marraskuuta 1990

15

Kenttäkokeen tulokset

	Aika	Ilman lämp.	TRO Cl_2	Syöttö ml/min	Syöttö menet.	Pumpun isk/taaj	Soluluku /ml
20	9.45	7°C	-	2,0	tiput.	min/25	100.E+05
	10.45		0,11	2,0	tiput.	min/25	
	11.45		0,22	2,0	tiput.	min/25	
	12.45		0,24	2,0	tiput.	min/25	
	13.45		0,28	2,0	tiput.	min/25	100E+04
25	14.45	16°C	0,27	2,0	tiput.	min/25	
	14.55		-	4,0	tiput.	min/35	
	15.45		0,33	4,0	tiput.	min/35	
	16.45		0,40	4,0	tiput.	min/35	
	17.45	10°C	0,40	4,0	tiput.	min/35	
30	18.45		0,40	4,0	tiput.	min/35	
	19.45		0,43	4,0	tiput.	min/35	
	20.45		0,44	4,0	tiput.	min/35	
	21.45		0,36	4,0	tiput.	min/35	
	22.45		0,36	4,0	tiput.	min/35	
35	23.45		0,39	4,0	tiput.	min/35	
	24.45		0,44	4,0	tiput.	min/35	

- = ei määritetty

min = minimi

40 Kolmantena päivänä klo 7.45 TRO oli 0,53 ppm Cl_2 :na ja mikrobiitiheys oli $<10^3$ organismia/ml. Syöttömenetelmä muutettiin uppoputkimenetelmäksi. Pumppu säädettiin minimi-iskuiseksi ja 25 spm:n taajuuteen. TRO aleni 0,16 ppm:ään Cl_2 :na, jolloin 13.50 pumpun asetuksia kasvatettiin 17

iskuun/30 spm:n taajuuteen. 15.45 TRO oli 0,35 ppm, joka oli suurempi kuin mitä oli oletettu. 15.50 asetuksia pienennettiin 18 iskuun/25 spm:n taajuuteen, mikä teki 2,0 ml/min. Nämä tulokset on esitetty taulukossa 15. Seuraavan 15 tunnin aikana keskimääräinen TRO oli 0,44 ppm Cl₂:na.

Taulukko 15

7. marraskuuta 1990

10

Kenttäkokeen tulokset

	Aika	Ilman lämp.	TRO Cl ₂	Syöttö ml/min	Syöttö menet.	Pumpun isk/taaj	Soluluku /ml
15	1.45		0,44	4,0	tiput.	min/35	
	2.45		0,44	4,0	tiput.	min/35	
	3.45		0,42	4,0	tiput.	min/35	
	4.45		0,64	4,0	tiput.	min/35	
	5.45		0,52	4,0	tiput.	min/35	
20	6.45	2°C	0,51	4,0	tiput.	min/35	
	7.45		0,53	4,0	tiput.	min/35	
	8.15		0,53	4,0	tiput.	min/35	<1,00E+03
	8.20		-	2,0	upot.	min/25	
	8.45		0,48	2,0	upot.	min/25	
25	9.45		0,35	2,0	upot.	min/25	
	10.45		0,26	2,0	upot.	min/25	
	11.45		0,21	2,0	upot.	min/25	
	12.45		0,19	2,0	upot.	min/25	
	13.45		0,16	2,0	upot.	min/25	
30	13.50			syötön vaihto arvoon		18/30	
	14.45	15°C	0,26	e.s.	upot.	18/30	
	15.45		0,35	e.s.	upot.	18/30	
	15.50			syötön vaihto arvoon		18/25	
	16.45		0,33	2,0	upot.	18/25	
35	17.45	10°C	0,34	2,0	upot.	18/25	
	18.45		0,32	2,0	upot.	18/25	
	19.45		0,36	2,0	upot.	18/25	
	20.45		0,37	2,0	upot.	18/25	
	21.45		0,44	2,0	upot.	18/25	
40	22.45		0,48	2,0	upot.	18/25	
	23.45		0,52	2,0	upot.	18/25	
	24.45		0,53	2,0	upot.	18/25	

e.s = ei saatu

45 - = ei määritetty

Neljäntenä päivänä klo 7.45 TRO oli 0,51 ppm Cl₂:na ja mikrobiitiheys oli <10³ organismia/ml. Jotta saataisiin

0,30 ppm:n TRO Cl_2 :na pumpun asetuksia pienennettiin 18 iskuun/20 spm:n taajuuteen ts. 1,0 ml:aan/min. TRO putosi 0,08 ppm:ään Cl_2 :na.

- 5 Kuvassa 5 on esitetty tunnittainen TRO ja päivittäinen bakteeritiheys. Kokeen alussa solutiheys oli 10^5 organis-
mia/ml. Kun TRO kasvoi 0,28 ja 0,53 ppm:ään Cl_2 :na, solu-
tiheydet alenivat vastaavasti arvoihin $<10^4$ ja $<10^3$ orga-
nismia/ml. Kun TRO laski 0,10 ppm:ään Cl_2 :na kokeen lop-
10 puaikana, solutiheys pysyi arvossa $<10^3$ organismia/ml.
Solutiheyden määrittämiseen käytetty kastoliuskamenetelmä
ei erottele toisistaan alle 10^5 organismin/ml solutiheyk-
siä.
- 15 Kuvassa 6 on verrattu toisiinsa TRO:ta ja syöttötapaa.
Kahta syöttötapaa on nimitetty "tiputukseksi" ja "upotuk-
seksi", kuten edellä on kuvattu. Tiputustapaa käytettiin
ensin syöttönopeudella 2,0 ml/min kunnes TRO tasoittui
arvossa 0,28 ppm Cl_2 :na. Syöttönopeutta lisättiin 4,0
20 ml:aan/min, ja TRO tasoittui noin 0,53 ppm:ssä Cl_2 :na.
Syöttötapa muutettiin upotetuksi ja arvoon 2,0 ml/min.
TRO tippui 0,16 ppm:ään Cl_2 :na ilmeisesti koska tuote si-
fonoitui takaisin 5 gallonan astiaan. Pumpun asetukset
muutettiin minimi-iskusta/25 spm:n taajuudesta 18 is-
25 kuun/30 spm:n taajuuteen, mikä esti lappovaikutuksen ja
TRO kasvoi noin 0,50 ppm:ään Cl_2 :na. Syöttönopeutta las-
kettiin samaa syöttötapaa käyttämällä arvoon 1,0 ml/min,
ja TRO aleni noin 0,28 ppm:ään Cl_2 :na, ja oli pudonnut
0,10 ppm:ään Cl_2 :na työpäivän alkaessa.
- 30 Syöttöputken rakennemateriaalina on tähän mennessä tes-
tattu kolmen tyyppistä muovia: tavallista PVC:tä, poly-
propeenia ja XL-polyeteeniä. Konsentraatin kanssa pinta-
kosketuksessa olleissa PVC-pinnoissa ei havaittu mitään
35 merkkejä epäsopivuudesta, kuitenkin niissä kohdissa,
joissa kaksi näytettä kosketti toisiaan, havaittiin jon-
kin verran vahingoittumista. Polypropeeni- ja XL-poly-

eteeninäytteet olivat ominaisuuksiltaan vastaavanlaisia. Molemmat muovityypit absorboivat bromin värin näytteisiin, mutta säilyttivät yhä muovin integriteetin ja joustavuuden. Bromin haju tuntuu hyvin selvänä XL-polyeteeni-
5 näytteissä mutta ei polypropeenin- tai PVC-näytteissä. Näytteet upotettiin konsentraattiin 3-4 kuukaudeksi huoneenlämmössä.

10 Kokeen lopuksi tutkittiin pumppu. PVC-pää oli sisäpuolelta rosainen, mutta teflonkalvo ei ollut edes värjäantynyt. Pumpun tulo- ja lähtöventtiilit olivat värjäantyneet, mutta edelleen toimintakykyisiä. Pumpun kanssa käytetyt Viton-putket olivat erittäin hyvin yhteensopivia.

15 Kuten edellisestä käy ilmi, keksinnöllä saavutetaan sille asetetut tavoitteet sekä myös muita edullisia vaikutuksia.

20 Koska edellä kuvattuihin tuotteisiin ja menetelmiin voidaan tehdä monia muutoksia keksinnöllisestä ajatuksesta irtaantumatta, on selvää, että edellinen selitys on tarkoitettu pelkästään keksintöä havainnollistavaksi sitä samalla kuitenkin millään tavoin rajoittamatta.

Patenttivaatimukset

1. Koostumus, tunnettu siitä, että se sisältää vettä, ainakin noin 25 paino% bromia, noin 4 - noin 30 paino% bromivetyhappoa ja noin 4 - noin 15 paino% metallibromidia, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat litiumbromidi, natriumbromidi, kaliumbromidi ja kalsiumbromidi, jolloin koostumus sisältää ainakin noin 30%:n molaarisen bromidi-ioniylimäärän bromin suhteen, eikä koostumuksen pH ole suurempi kuin noin 1,0.
2. Vaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että koostumus sisältää ainakin noin 30 paino% bromia, noin 10% - noin 20% bromivetyhappoa ja noin 10% - noin 15% metallibromidia.
3. Vaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että metallibromidi muodostuu olennaisesti natriumbromidista.
4. Vaatimuksen 3 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että natriumionin moolisuhde ekvivalenttiseen molekulaariseen bromiin ei ole suurempi kuin noin 0,8.
5. Vaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että bromidi-ionin moolisuhde bromiin on koostumuksessa noin 1,2 - noin 2,0.
6. Koostumus, tunnettu siitä, että se sisältää noin 10 - noin 40 paino% bromia, 4 - noin 20 paino% metallibromidia, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat litiumbromidi, natriumbromidi, kaliumbromidi ja kalsiumbromidi, noin 5 - noin 24 paino% bromivetyhappoa ja ainakin noin 10 paino% alkoholia tai alempaa orgaanista happoa.
7. Vaatimuksen 6 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että koostumus sisältää noin 10 - noin 40 paino% happoa, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat etikka-, propioni-, sukkiini- ja adipiinihappo.

8. Vaatimuksen 6 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että koostumus sisältää noin 10 - noin 40 paino% alkoholia, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat metanoli, etanoli, n-propanoli, isopropanoli, n-butanoli, isobutanoli ja t-butanoli.

9. Koostumus, **tunnettu** siitä, että se sisältää vettä, ainakin noin 25 paino% bromia, ainakin noin 4 paino% kloorivetyhappoa ja noin 10 - noin 15 paino% natriumbromidia, jolloin koostumus sisältää ainakin noin 30%:n molaarisen halogenidi-ioniylimäärän bromin suhteen, ja jolloin koostumuksessa veden painosuhde NaBr:iin on vähintään noin 4,0 eikä koostumuksen pH ole suurempi kuin noin 1,0.

10. Koostumus, **tunnettu** siitä, että se sisältää vettä, ainakin noin 25 paino% bromia, ainakin noin 10 paino% bromivetyhappoa ja ainakin noin 5 paino% kalsiumbromidia, jolloin koostumus sisältää ainakin noin 30%:n molaarisen bromidi-ioniylimäärän bromin suhteen, eikä koostumuksen pH ole suurempi kuin noin 1,0.

11. Koostumus, **tunnettu** siitä, että se sisältää ainakin noin 15 paino% bromia, noin 15 - noin 40 paino% HBr:a ja noin 40 - noin 60 paino-% alkoholia tai alempaa orgaanista happoa.

12. Koostumus, **tunnettu** siitä, että se sisältää vettä, ainakin 25% bromia ja noin 30 - noin 40 paino% HBr:a.

13. Menetelmä jalometallin eristämiseksi sen lähteestä, **tunnettu** siitä, että menetelmässä valmistetaan uuttoliuos laimentamalla vedellä vaatimuksen 1 konsentraattia, saatetaan lähde kosketukseen uuttoliuoksen kanssa ja muodostetaan näin uute, joka sisältää jalometallin.

FIG. 1

Kullan liukoisuudet erilaisiin 34 %:n bromikoostumuksiin
 Liuennut Au mg

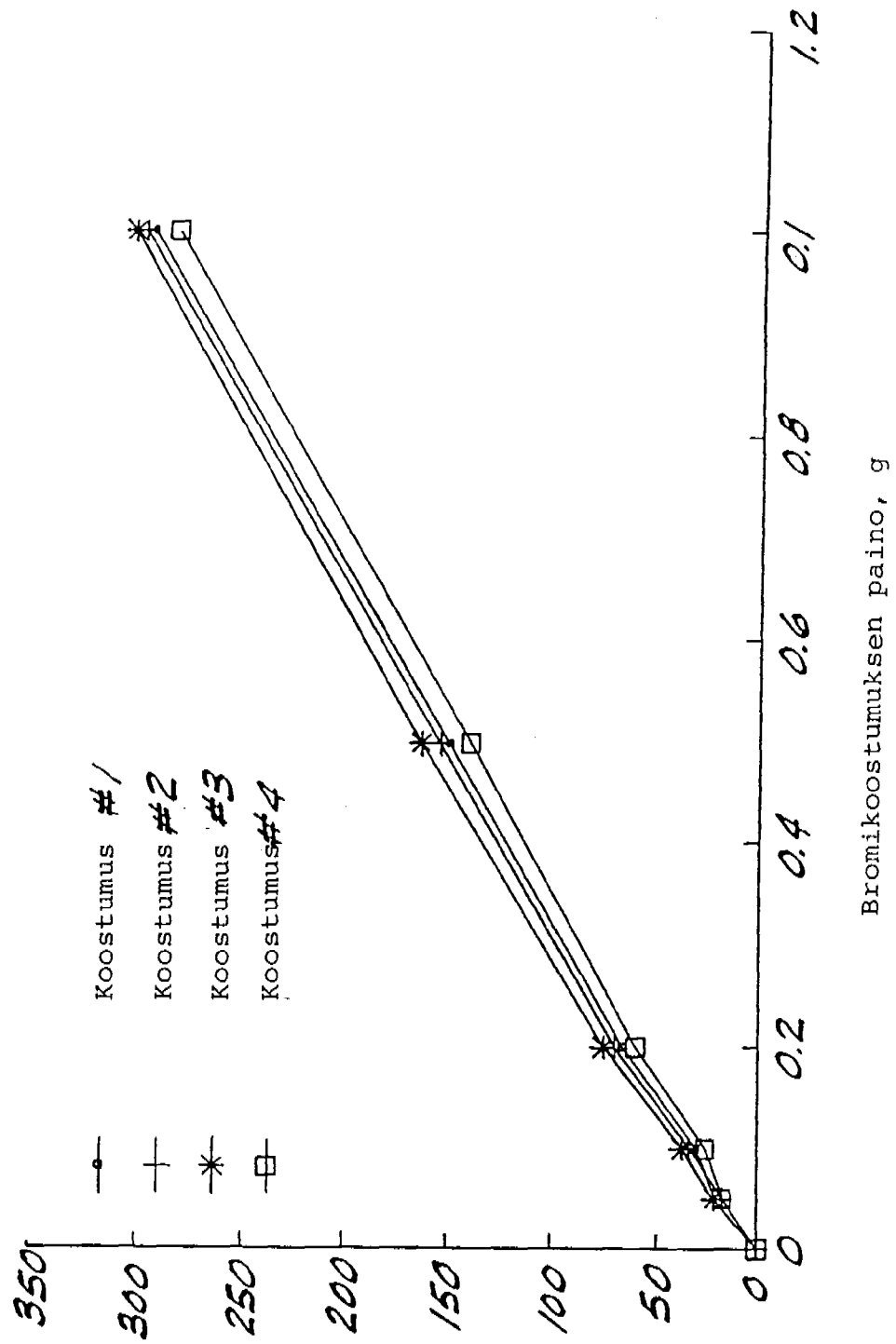
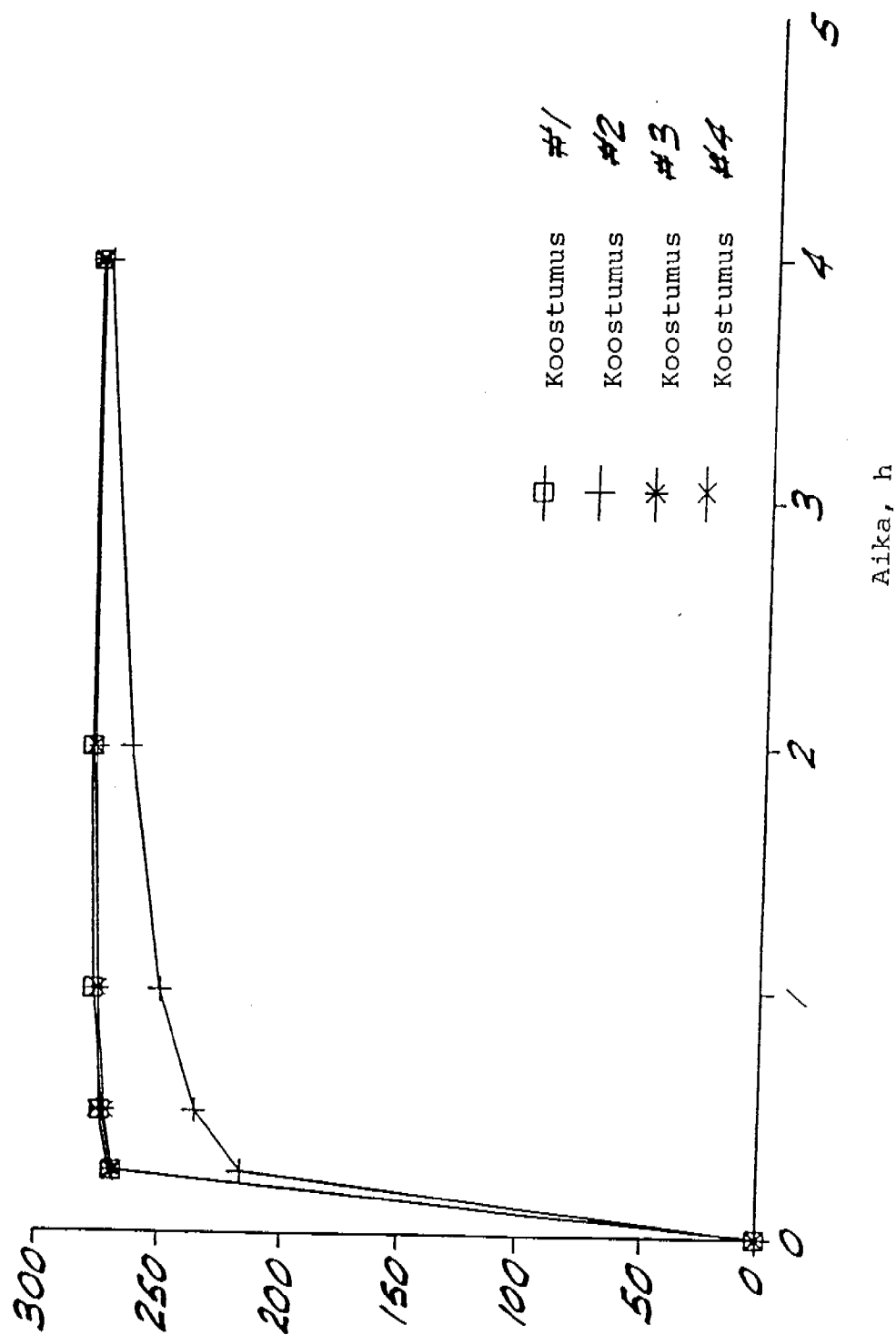


FIG. 2

Neljän bromikooostumuksen kineettinen vertailu
 Liuennut Au mg



F/G.3

Kullan siirtymiskinetiikka 34 %:n bromiliuoksessa
pyörivää kiekko-menetelmää käyttämällä

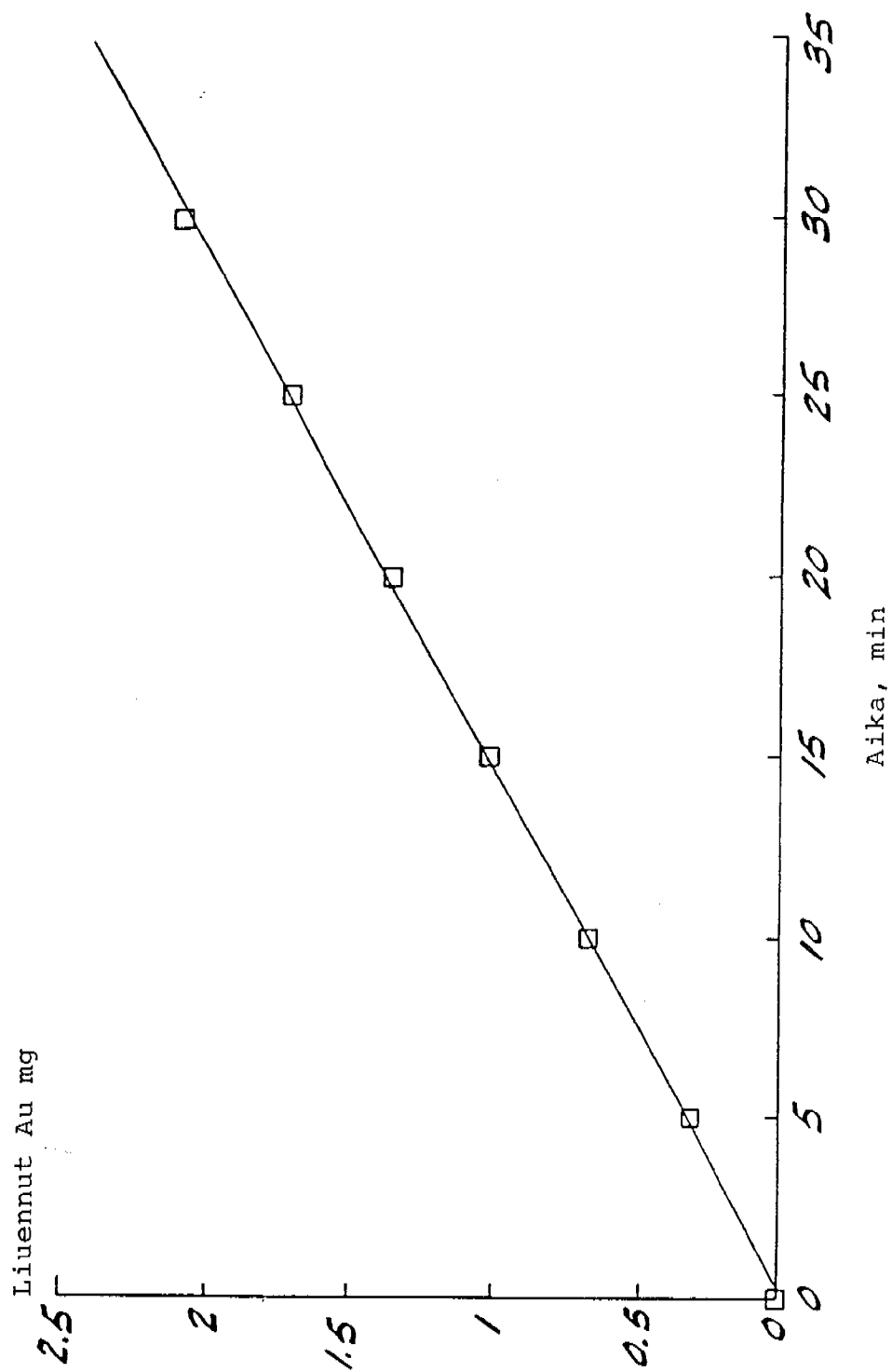


FIG. 4

Kullan siirtymiskinetiikka 34 %:n bromiliuoksessa
simuloitua erätekniikkaa käyttämällä

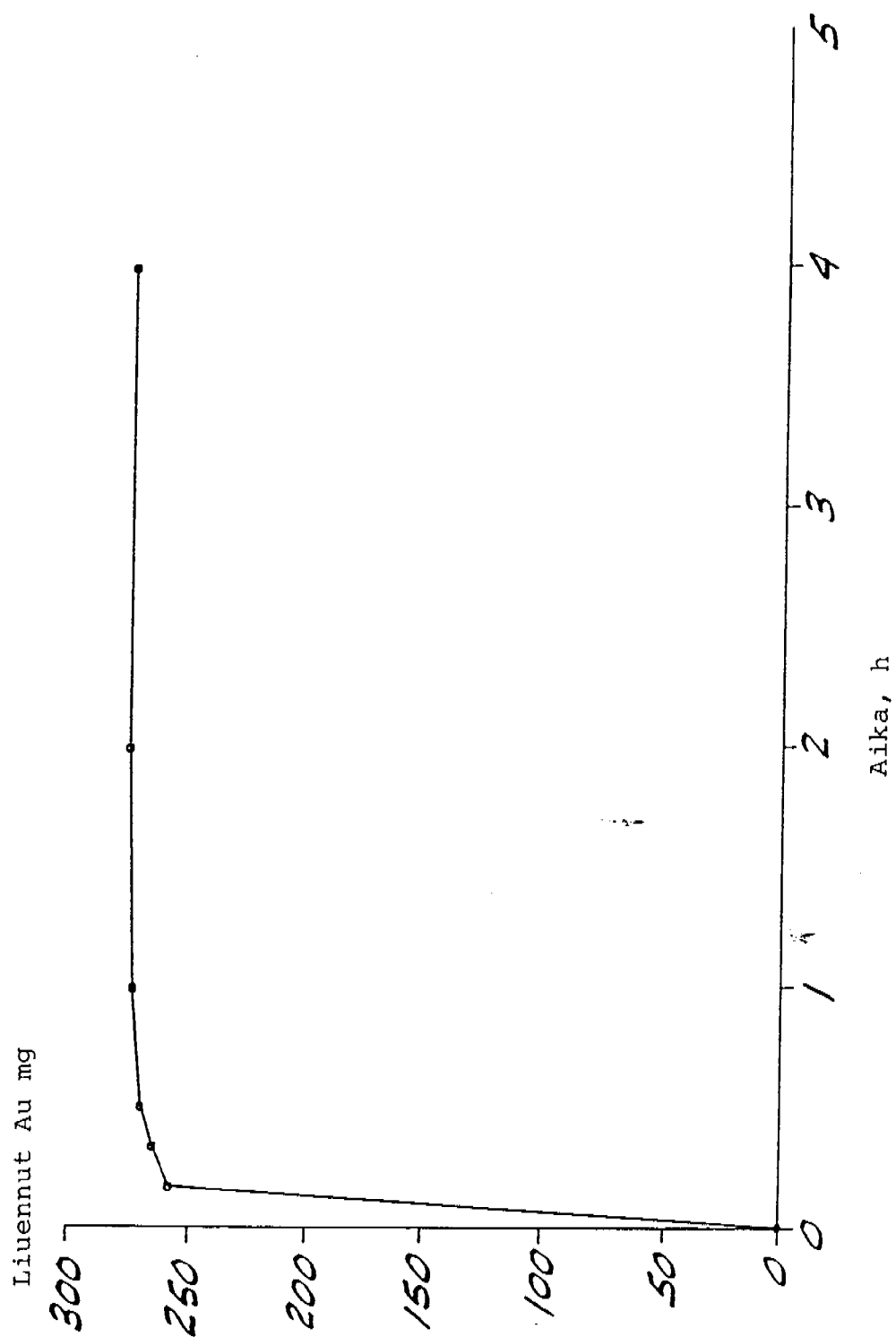


FIG. 5

CN-1767 kenttäkoe
TRO ja bakteeritiheys/aika

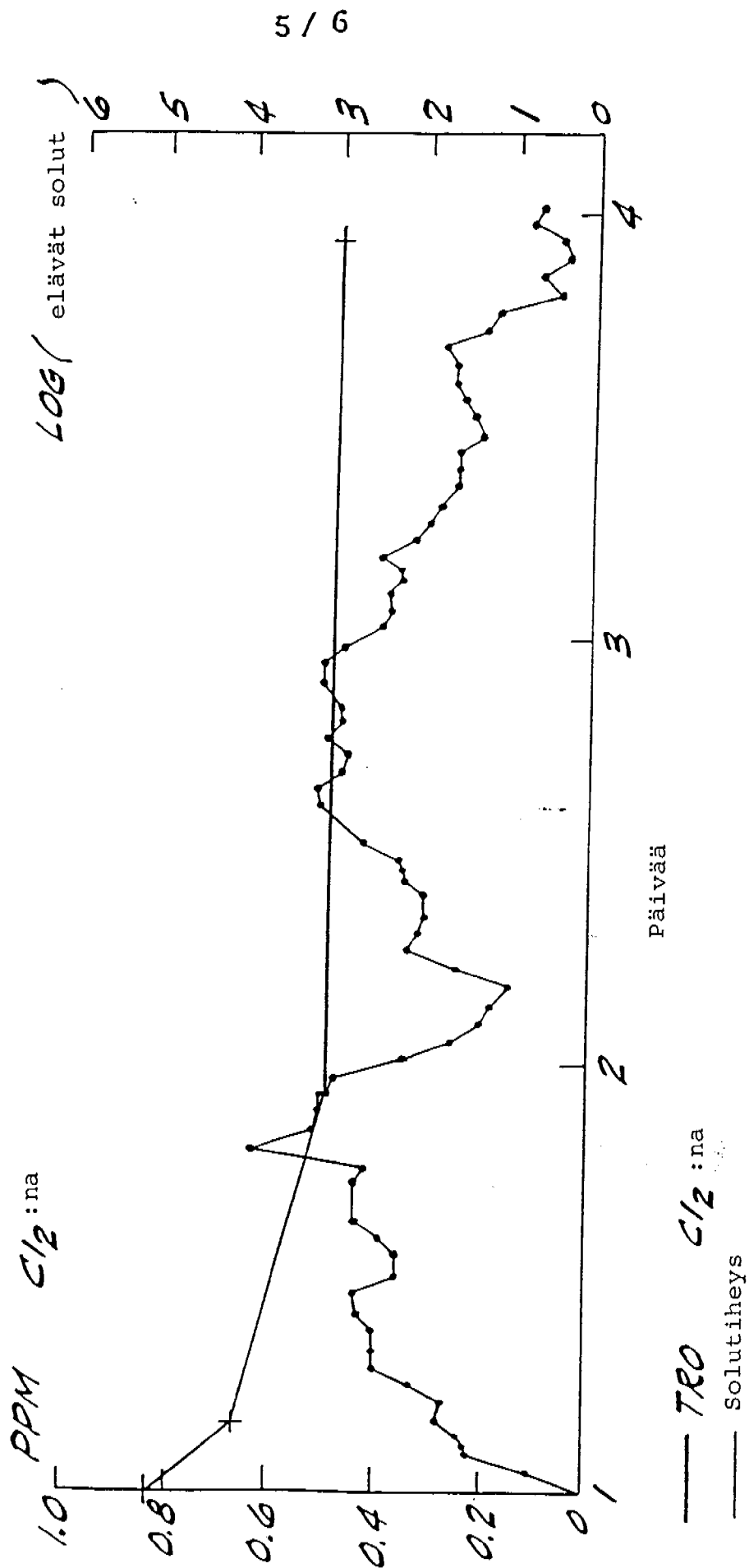
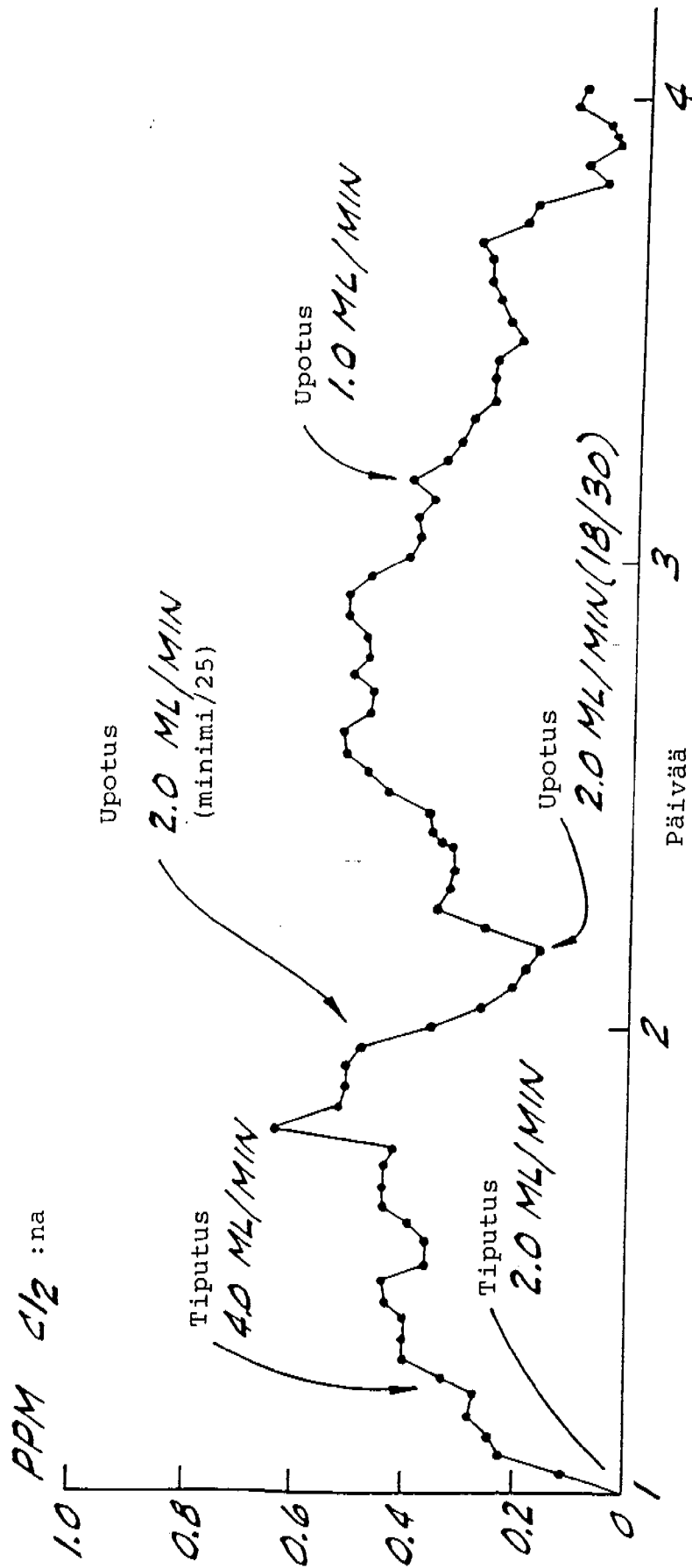


FIG. 6

CN-1767 kenttäkoe
TRO ja syöttötapa/aika



Pumpun asetus
(iskutaajuus)

TRO Cl_2 :na