

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 750206 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 750206

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C23B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 27.01.1975

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 27.01.1975

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 29.07.1975

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

28.01.1974 SE 7401085

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Kemanord Ab, Box 11065 10061 Stockholm, Sverige, SVERIGE, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Reinhardt, H., Sverige, SVERIGE, (SE)

2 •Ottertun, H.D., Sverige, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä metallien talteenottamiseksi metallipitoisesta jätteestä

Förfarande för tillvaratagande av metaller ur metallhaltigt avfall

KemaNord AB, Box 11065, 100 61 Tukholma, Ruotsi.

Menetelmä metallien talteenottamiseksi metallipitoisesta jätteestä

- Förfarande för tillvaratagande av metaller ur metallhaltigt avfall

Tämä keksintö koskee menetelmää metallin talteenottamiseksi kiinteästä metallipitoisesta jätteestä kuten metallia sisältävästä hydroksidiliejusta. Kiinteä jäte saattaa olla esimerkiksi metalliromua, tuhkaa, kuonaa tai jauhemaista ainetta tai pölyä, esim. erilaisista pyrometallurgisista prosesseista saatua pölyä. Tämä keksintö soveltuu ennenkaikkea metallin talteenottoon lietteestä, se on kiinteiden metallipitoisten osasten ja veden seoksesta. Tällaisia metallilietteitä saadaan esim. metallioksideina tai hydroksideina peitattaessa metalleja happolla, suoritettaessa elektrolyyttistä metallointia tai muunlaista pintakäsittelyä. Erityisesti on tämän keksinnön tarkoituksena aikaansaada menetelmä raudan ja sinkin talteenottamiseksi sekä näin talteenotetun sinkin erottamiseksi raudasta. Tämän keksinnön eräänä toisena päämääränä on aikaansaada kustannuksiltaan edullinen menetelmä metallien talteenottamiseksi metallipitoisesta jätteestä, jotta voidaan korvata taloudellisella vaihtoehdolla metallijätteen johtaminen järviin ja jokiin.

On tunnettua, että metalleja voidaan ottaa talteen metallipitoisesta malmista uuttamalla malmia siten, että metallipitoisuus liukenee, sekä erottamalla

liuoksen halutut metalli-ionit orgaanisen liuoksen avulla. Tällaista erotusprosessia nimitetään nesteuutoksiksi ja se käsittää haluttua ainetta, usein pienenä pitoisuutena ja muiden aineiden ohella, sisältävän vesiliuoksen sekoittamisen orgaanista reagoivaa ainetta sisältävän orgaanisen liuottimen kanssa. Haluttu aine reagoi reaktioaineen kanssa ja syntyvä kemiallinen yhdiste on paremmin liukoinen orgaaniseen liuokseen kuin vesiliuokseen. Tämän vuoksi haluttu aine uuttautuu orgaaniseen liuokseen.

Aineen uuttamiseksi sekoitetaan orgaaninen liuos pesuvaiheessa vesiliuoksen kanssa, jolla on sellainen kokoomus, että aineen ja reaktiokomponentin muodostama kemiallinen yhdiste hajaantuu ja aine saadaan puhtaana vesiliuokseen. Säättämällä nestevirtauksia saadaan aineen pitoisuus vesiliuoksessa usein 10-100 kertaiseksi verrattuna alkuperäisen vesiliuoksen pitoisuuteen. Kun haluttu aine on poistettu orgaanisesta liuoksesta, palautetaan liuos käytettäväksi uudelleen uuttauksessa joko suoraan tai sen jälkeen kun epäpuhtaudet on poistettu tiettyyn rajaun saakka.

Tällaisella menetelmällä suuressa mittakaavassa suoritettut sovellutuskokeet metallihydroksidiliejuilla ovat toistaiseksi onnistuneet huonosti ehkä pääasiassa siitä syystä, että eri lähteistä tulevien kokoomukseltaan samankaltaisten liejujen metallipitoisuudet ovat pieniä ja metallien talteenotto näistä liejuista suoritetaan erilaisilla käsittelytavoilla. Koottaessa ja käsiteltäessä monista eri tehtaista tulevia liejuja keskuslaitteistossa vaaditaan paljon työtä eri liejupanosten analysointiin ja talteenottoprosessin säätelyyn käytännöllisesti katsoen jokaisen panoksen mukaan. Analysoinnin ja käsittelyn korkeat kustannukset ovat syynä siihen, että taloudelliselta näkökannalta tällainen menetelmä ei ole käyttökelpoinen.

Tämän keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista, että sen jälkeen kun eri lähteistä tulevat metallijätteet mieluiten ensin sekoitetaan, uutetaan jätettä rikkihapolla, jotta saadaan pH-alueella 0 - 5 oleva metallisulfaattiliuos, joka sitten alistetaan uuttokäsittelyyn orgaanisella liuoksella raudan ja sinkin poistamiseksi sulfaattiliuoksesta, käsitellään rautaa ja sinkkiä sisältävä orgaaninen liuos rikkihapon vesiliuoksella kahdessa vaiheessa, joista ensimmäisen vaiheen liuos sisältää 50-200 g/l vapaata rikkihappoa, sinkin siirtyessä selektiivisesti rikkihappoliuokseen, ja toisen vaiheen liuos sisältää 500-1000 g/l vapaata rikkihappoa, johon liuokseen rauta siirtyy selektiivisesti, ja että sinkki ja rauta poistetaan tällä tavoin saaduista rikkihappoliuoksista tunnetuilla menetelmillä.

Tämän keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää otettaessa talteen muitakin metalleja kuin rautaa ja sinkkiä. Tällöin lisätään yksi tai useampia nesteuuttuskäsittelyjä ennen raudan ja sinkin uuttamisvaihetta tai tämän jälkeen. Erityisesti soveltuu menetelmä metallien talteenottoon sellaisista metallijätteistä kuten metallihydroksidiliejut, jotka sisältävät rautaa, sinkkiä, nikkeliä, kromia ja kuparia. Keksinnön avulla on mahdollista käyttää näiden viiden metallin talteenottoon yksinkertaistettua menetelmää. Ei ole tarpeellista erotella uuttokäsittelyä varten erilaisen kokoomuksen omaavia jätteitä. On päinvastoin edullista sekoittaa erityyppiset jätteet homogeenisen seoksen saamiseksi. Myöhemässä erotusprosessissa nämä viisi metallia rauta, nikkeli, sinkki, kromi ja kupari erotetaan täydellisesti ja jäljelle jää oleellisesti neutraali liuos, joka sisältää raskaita metalleja vain vähän tai ei ollenkaan ja joka voidaan sentähden päästää järveen tai jokeen. Tutkimus, joka on tehty suurella lukumäärällä metallihydroksidiliejuja, on osoittanut, että metallipitoisuudesta on keskimäärin yli 95 % näitä viittä metallia. Näiden viiden metallin yksinkertaistetulle talteenottomenetelmälle on tunnusomaista, että mieluiten senjälkeen kun eri lähteistä olevat metallihydroksidiliejut on sekoitettu, uutetaan liejua pH-alueella 0-5 olevan metallisulfaattiliuoksen saamiseksi, että liuos sitten alistetaan kolmeen nesteuuttoon erilaisilla orgaanisilla liuoksilla, jolloin kupari poistetaan ensimmäisessä uutossa, rauta ja sinkki toisessa sekä nikkeli kolmannessa, ja että näin käsitelty liuos lopuksi neutraloidaan mahdollisesti läsnäolevan kromin saostamiseksi hydroksidina, joka erotetaan liuoksesta.

On tärkeätä, että mainittuja viittä metallia sisältävä metallisulfaattiliuos ei ole liian hapan ja että uutot suoritetaan mainitussa järjestyksessä, koska näitä viittä metallia ei muuten voida helposti erottaa toisistaan. Tätä prosessia voidaan käyttää myös silloin, kun liejussa ei ole kaikkia näitä metalleja. Jotta prosessi saadaan yksinkertaiseksi, sisällytetään siihen kaikki kolme uuttovaihetta riippumatta liejun kokoomusvaihteluista. Yhden mainitun metallin puuttuminen johtaa vain siihen, että vastaava uuttovaihe toimii "tyhjäkäynnillä". On edullista, että tätä keksinnön suoritusmuotoa soveltavissa laitteistoissa on käytettävissä tietty liejujen varastointikapasiteetti, niin että eri kokoomuksen omaavat liejut voidaan sekoittaa ennen niiden uuttamista.

Keksintöä kuvataan tarkemmin jällempänä viittaamalla kuvioon, jossa on esitetty kaaviollisesti laitteisto metallien talteenottamiseksi liejusta, joka sisältää ei ainoastaan rautaa ja sinkkiä vaan myös kuparia, nikkeliä ja kromia.

Laitteistoon kuuluu uuttoastia 1, jossa on liejun, rikkihapon ja veden syöttöjohto 2, sekoitin 3 ja poistojohto 4, joka on liitetty suodattimeen 5. Tämä

suodat-in on varustettu uuttojätteiden poistojohdolla 6 sekä poistojohdolla 7, joka vie suodatetun uuttoliuoksen säiliön 44 kautta ensimmäiseen uuttoyksikköön 8. Uuttoyksikön jokainen vaihe on "sekoitin-laskeutin"-tyyppinen ja siihen kuuluu sekoitustila 9, jossa uuttoliuos sekoitetaan orgaanisen liuoksen kanssa sekoittimen 10 avulla kuparin uuttamiseksi orgaaniseen liuokseen, sekä erotustila 11,12, missä kahden nestevaiheen, joiden tulee olla oleellisesti toisiinsa liukenemattomia, annetaan erottua erilaisten ominaispainojensa perusteella. Kevyempi vaihe (tavallisesti orgaaninen liuos) kootaan sitten yläosaan 11 ja raskaampi vaihe alaosaan 12. Uuttoyksikköön kuuluu yksi tai useampia sekoitin-laskeutin-yksiköitä. Jos käytetään monivaiheista uuttoa, suoritetaan se vastavirtaperiaatteella. Johdot 13, 14 yhdistävät uuttoyksikön 8 pesuysikköön 15, jonka jokainen vaihe on samaan tapaan "sekoitin-laskeutin"-tyyppinen kuin uuttoyksikön vaiheet. Myös pesuysikköön saattaa kuulua yksi tai useampia sekoitin-laskeutin-yksiköitä. Kupari poistetaan pesuysikössä 15 orgaanisesta liuoksesta vesiperusteiseen liuokseen. Johdot 16, 17 yhdistävät pesuysikön 15 laitteeseen 18, jossa kupari poistetaan pesuliuoksesta. Erotustilan 11,12 alaosa 12 on liitetty johdolla 19 toiseen uuttoyksikköön 20, jossa uutetaan rauta ja sinkki. Uuttoyksikkö 20 on liitetty johdoilla 21, 22 kaksoispesuysikköön 23, jossa on kaksi yksikköä 23a, 23b, joiden kummankin eri vaiheet ovat sekoitin-laskeutin-tyyppisiä. Yksikkö 23a on liitetty johdoilla 24, 25 sinkinpoistolaitteeseen 26. Yksikkö 23b on liitetty johdoilla 27, 28 raudanpoistolaitteeseen 29. Uuttoyksikön 20 erotustilan alaosa on liitetty johdolla 30 kolmanteen uuttoyksikköön 31, jossa uutetaan nikkeli. Uuttoyksikkö 31 on liitetty johdoilla 32, 33 pesuysikköön 34, joka vuorostaan on liitetty johdoilla 35, 36 laitteeseen 37, jossa poistetaan nikkeli pesuliuoksesta. Uuttoyksikön 31 erotustilan alaosa on liitetty johdolla 38 säiliöön 39, johon syötetään natriumhydroksidia johdon 40 kautta happoliuoksen neutraloimiseksi. Tällöin saostuva kromihydroksidi suodatetaan eroon suodattimella 41 ja suodatusjäännökset poistetaan johdon 42 kautta ja suodos johdon 43 kautta.

Seuraavassa kuvataan lähemmin kuviossa esitetyn laitteiston yksityisiä vaihteita.

Uuttoastiaan 1 tulevan metallihydroksidilietteen pH-arvo on tavallisesti 8-9. Lieju on yleensä joko lietteenä, jonka kiintoainepitoisuus on 0,2-20 %, tai suodatuskakkuina, joiden kiintoainepitoisuus on 20-60 %. Rikkihappoa, sopivimmin väkevää, lisätään hydroksidiliejussa olevan metallin määrään nähden ekvivalenttinen määrä. Vettä lisätään niin paljon, että uuttoliuoksen metallipitoisuus on 30-60 g/l. pH-arvo on 0-5, mieluiten alle 0,5. Metallipitoisuuden ylärajan määrää eri metallisulfaattien liukoisuus. Lämpötila voidaan pitää normaalina,

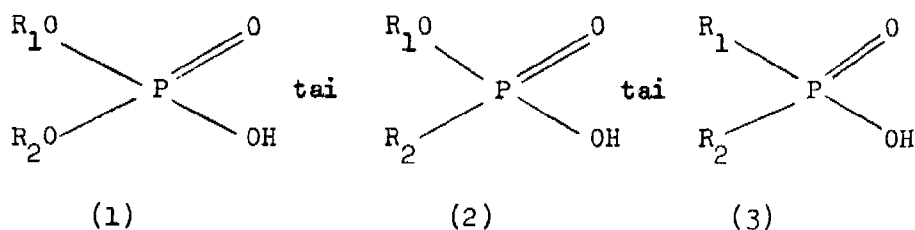
mutta mieluiten käytetään hiukan korotettua lämpötilaa, sopivimmin 35-60°C. Senjälkeen kun uuttojätteet ovat laskeutuneet uuttoastiassa 1 siirretään uuttoliuos poistojohdon 4 ja suodattimen 5 kautta säiliöön 44. Vettä syötetään kerran tai useampia kertoja johdon 2 kautta laskeutuneiden uuttojätteiden pesmiseksi. Pesuvesi, joka sisältää uuttojätteet, poistetaan johdon 4 ja suodattimen 5 kautta, missä liukenemattomat uuttojätteet suodatetaan pois, säiliöön 44. Pesuveden määrä säädetään siten, että säiliössä 44 metallipitoisuus on noin 15 g/l. Tällainen metallipitoisuus valitaan siinä tapauksessa, että pääasiallinen metallipitoisuus on ainoastaan yhtä metalleista rauta, nikkeli, sinkki, kromi ja kupari, koska kolme erillistä uuttoyksikköä 8, 20, 31 on mitoitettu siten, että ne eivät toimi hyvin suuremmilla metallipitoisuuksilla.

Hapan metallisulfaattiliuos syötetään sitten ensimmäisen uuttoyksikön sekoitustilaan 9, missä se sekoitetaan johdon 14 kautta tulevan orgaanisen liuoksen kanssa, joka sisältää reagoivaa ainetta, ja tämä uuttaa selektiivisesti kuparin mutta ei muita edellämäinittuja metalleja. Sopivia reaktantteja on saatavana kauppanimellä LIX-64N, valmistaja General Mills Chemicals, Inc., tai Kelex-120, valmistaja Ashland Chemicals, Inc. Nämä reaktantit muodostavat kelaatteja yhdessä kupari-ionien kanssa. Tarkempia tietoja näistä reaktanteista saadaan julkaisusta Flett: Kemisk Tidskrift, 1973 sivut 56 - 58. Reaktanttia käytetään laimentuna orgaanisella liuottimella, niin kutsutulla laimentimella. Laimentimena käytetään usein alifaattista tai aromaattista hiilivetyä, jolla on alhainen viskositeetti käyttölämpötilassa, kuten sellaisella raakaöljyjakeella, jonka kiehumisalue vastaa paloöljyn kiehumisaluetta ja jonka leimahduspiste on turvallisuuden kannalta katsoen riittävän korkea. Käytettävä orgaaninen liuos sisältää edullisesti 70-95 paino-% paloöljyä ja 5-30 paino-% reaktanttia.

Kun kevyempi orgaaninen liuos on erottunut vesiliuoksesta erotustilassa 11,12, johdetaan se johdon 13 kautta pesuysikön 15 sekoitustilaan, missä se sekoitetaan väkevän rikkihapon kanssa, joka sisältää 200-1000 g/l vapaata rikkihappoa, mieluiten noin 300 g/l vapaata rikkihappoa, jota saadaan johdon 17 kautta. Väkevän rikkihapon vaikutuksesta kelaatti särkyy ja kupari-ionit siirtyvät rikkihappoliuokseen. Rikkihapon virtaus säädetään sopivasti siten, että erotustilasta johdon 16 kautta poistuva liuos sisältää 20-30 g/l kuparia. Tästä liuoksesta otetaan kupari talteen laitteessa 18. Tämä voidaan tehdä jäähdyttämällä liuos kuparisulfaatin kiteyttämiseksi. Metallinen kupari otetaan kuitenkin mieluummin talteen elektrolyysillä. On havaittu edulliseksi poistaa vain 20-50 % pesuliuoksen kuparipitoisuudesta ja palauttaa tyhjennetty liuos kuparin pois pesun jatkamiseksi

pesuysikköön 15, mahdollisesti samalla rikkihappoa lisäten, johdon 17 kautta.

Uuttoyksikön 8 vesiliuos siirretään johdon 19 kautta uuttoyksikköön 20, missä se sekoitetaan johdon 22 kautta tulevan reaktantin orgaanisen liuoksen kanssa, ja tämä reaktantti (senjälkeen kun kupari on poistettu) uuttaa selektiivisesti raudan ja sinkin mutta ei nikkeliä eikä kromia. Esimerkkinä tällaisesta reaktantista on orgaaninen fosforihappo, jolla on yleinen kaava:



Orgaaniset radikaalit R_1 ja R_2 saattavat olla samanlaisia tai erilaisia ja ne valitaan siten, että orgaaninen fosforiyhdiste ei sanottavasti liukene veteen. R_1 ja R_2 valitaan sopivasti ryhmästä, johon kuuluvat suoraketjuiset, haarautuneet ja sykliiset alkyyliryhmät, joissa on 4-12, mieluiten 5-10 hiiliatomia, sekä fenyyli.

Tässä selostuksessa mainitut happamat fosforiorgaaniset yhdisteet 1-3 ovat tavallisesti alkyyli- tai dialkyylifosforihappoja. Tarkemmin määriteltynä ovat yhdisteet 1 dialkyylifosforihappoja tai dialkoksifosforihappoja, yhdisteet 2 ovat alkyylifosfonihappoja ja yhdisteet 3 ovat dialkyylifosfiinihappoja.

Tyypin 1 mukaisia käyttöön sopivia yhdisteitä ovat

di-(2-etyyliheksoksi)-fosforihappo
 di-(3,4,5-trimetyyliheksoksi)-fosforihappo
 di-(sykloheksoksi)-fosforihappo
 di-(fenoksi)-fosforihappo
 fenoksi-(2-etyyliheksoksi)-fosforihappo
 fenoksi-propoksi-fosforihappo
 fenoksi-sykloheksoksi-fosforihappo

Tyypin 2 mukaisia käyttöön sopivia yhdisteitä ovat

(2-etyyliheksoksi)-(2-etyyliheksyyli)-fosfonihappo
 (2-etyyliheksoksi)-fenyyli-fosfonihappo
 (n-butoksi)-fenyyli-fosfonihappo
 fenoksi-sykloheksyyli-fosfonihappo
 fenoksi-fenyyli-fosfonihappo

22.12.1967

sykloheksoksi-sykloheksyyli-fosfonihappo

metyyli-isobutoksi-(n-oktyyli)-fosfonihappo

Tyyppin 3 mukaisia käyttöön sopivia yhdisteitä ovat

di-(2-etyyliheksyyli)-fosfiinihappo

di-(sykloheksyyli)-fosfiinihappo

di-(fenyyli)-fosfiinihappo

di-(n-butyli)-fosfiinihappo

di-(n-oktyyli)-fosfiinihappo

fenyyli-sykloheksyyli-fosfiinihappo

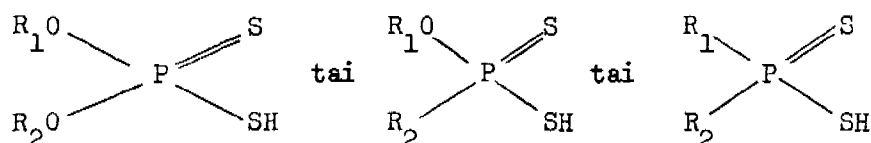
(3,5,5-trimetyyliheksyyli)-(n-butyli)-fosfiinihappo

Fosforiorganista happoa voidaan käyttää puhtaana, väkevänä, jos sillä on sopivat fysikaaliset ominaisuudet käytetyssä lämpötilassa. Mieluiten sitä käytetään kuitenkin laimennettuna laimentimella, joka liukenee erittäin hyvin orgaaniseen fosforihappoon ja joka on veteen vaikealiukoinen. Kuten aikaisemmin on mainittu voidaan käyttää alifaattista tai aromaattista hiilivetyä, jolla on alhainen viskositeetti käyttölämpötilassa kuten raakaöljyjakeella, jonka kiehumispiste on alueella, joka vastaa paloöljyn kiehumisaluetta ja jonka leimahduspiste on turvallisuuden kannalta riittävän korkea, tai aromaattista hiilivetyä kuten bentseeniä tai kloorattua hiilivetyä kuten hiilitetrakloridia. Mieluiten käytetään orgaanista liuosta, joka sisältää 70-80 paino-% paloöljyä ja 20-30 paino-% di-(2-etyyliheksoksi)-fosforihappoa.

Sinkkiä ja rautaa sisältävä orgaaninen liuos pestään sitten pesuyskikössä 23 rikkihapolla kahdessa vaiheessa siten, että sinkki erottuu raudasta. Pesuyskikössä 23a käsitellään orgaaninen liuos rikkihappoliuoksella, joka sisältää 50-200 g/l vapaata rikkihappoa, mieluiten 80-120 g/l vapaata rikkihappoa. Tällöin siirtyy sinkki oleellisesti kokonaan rikkihappoliuokseen mutta rautaa tuskin ollenkaan. Orgaaninen liuos, josta sinkki on poistettu, käsitellään sitten pesuyskikössä 23b väkevällä rikkihappoliuoksella, joka sisältää 500-100 g/l vapaata rikkihappoa, mieluiten noin 800 g/l vapaata rikkihappoa. Tällöin rauta siirtyy oleellisesti kokonaan tähän väkevään rikkihappoliuokseen. Sinkkipitoinen rikkihappoliuos jäädytetään laitteessa 26 siten, että kiteytyy jonkin verran sinkkisulfaattia. Emäliuokseen lisätään rikkihappoa ja se palautetaan, mahdollisesti kuumennuksen jälkeen pesuyskikköön 23a. Rautapitoinen rikkihappoliuos jäädytetään laitteessa 29 niin että kiteytyy jonkin verran rautasulfaattia. Emäliuokseen lisätään rikkihappoa ja se palautetaan, mahdollisesti kuumennuksen jälkeen pesuyskikköön 23b. Sinkki ja rauta voidaan poistaa rikkihappoliuoksista myös

muille vaihtoehtoisilla menetelmillä kuten elektrolyysillä.

Uuttoyksiköstä 20 ohjataan vesiliuos johdon 30 kautta uuttoyksikköön 31, missä se sekoitetaan johdon 33 kautta tulevan reaktantin orgaanisen liuoksen kanssa, jolloin reaktantti (senjälkeen kun kupari, rauta ja sinkki on poistettu) uuttaa selektiivisesti nikkelin mutta ei kromia. Sopiva reaktantti on dialkyyli-ditiofosforihappo, jolla on yleinen kaava:



Orgaaniset radikaalit R_1 ja R_2 saattavat olla samanlaisia tai erilaisia. Ne ovat suoria tai haarautuneita hiilivetyjä. Jotta varmistutaan siitä, että dialkyyli-ditiofosforihappo sanottavasti liukene veteen, tulee orgaanisen radikaalin sisältää 4 - 12, mieluiten 7-10 hiiliatomia. Mieluiten käytetään dioktyyli-ditiofosforihappoa.

Myös tässä voidaan käyttää reaktanttia puhtaana, jos sillä on sopivat fysikaaliset ominaisuudet, tai laimennettuna laimentimella, esimerkiksi paloöljyllä, bentseenillä tai hiilitetrakloridilla. Mieluiten käytetään orgaanista liuosta, joka sisältää 70-95 paino-% paloöljyä ja 5-30 paino-% dioktyyli-ditiofosforihappoa.

Nikkelipitoinen orgaaninen liuos käsitellään pesuysyksikössä 34 rikkihapolla, jonka väkevyys on 200-1000 g/l, mieluiten noin 800 g/l. Tarvitaan pitkä aika nikkelin pesemiseksi dioktyyli-ditiofosforihaposta ja sentähden on käytettävä huomattavasti suurempaa sekoitustilaa tässä pesuysikön sekoitus-laskeutusvaiheessa kuin muissa uutto- ja pesuvaiheissa. Nikkelipitoinen rikkihappoliuos jäädytetään laitteessa 37 siten, että kiteytyy jonkin verran nikkelisulfaattia. Vaihtoehtoisesti voidaan metallinen nikkeli ottaa talteen elektrolyysin avulla mutta kiteytys on suositumpi. Emäliuokseen lisätään rikkihappoa ja se palautetaan, mahdollisesti kuumennuksen jälkeen pesuysikköön 34.

Uuttoyksikön 31 vesiliuos sekoitetaan NaOH:n kanssa säiliössä 39 pH:n saamiseksi arvoon 8-9. Kromihydroksidi saostuu yhdessä muiden liuoksessa vielä mahdollisesti olevien raskaiden metallien hydroksidien kanssa. Liukenemattomat hydroksidit erotetaan liuoksesta suodattimessa 41. Kromi voidaan ottaa talteen suodatinkakuista tavanomaisin keinoin. Neutralointi on myös varotoimenpide siinä tapauksessa, että jokin uuttovaihe on satunnaisesti kytketty pois käytöstä tai

ei toimi tehokkaasti. Muodostuneen metallihydroksidin neutralointi ja suodatus estää metallia pääsemästä laitteiston jäteliuokseen. Neutraloinnilla ja suodatuksella saavutetaan myös se etu, että orgaaninen aines, esim. liuoksen mukana kulkeutuvat pienet reaktantin tai paloöljyn määrät, absorboituvat suodatuskakuun eivätkä sentähden pääse poistojohtoon 43. Suodos on tästä syystä puhdasta laimeata suolaliuosta, jonka pääkomponentti on natriumsulfaatti, ja sentähden voidaan se johtaa järveen tai jokeen.

Lämpötila tulee pitää samana eri uutto- ja pesuvaiheissa. Sopiva lämpötila-alue on 25-50°C. Vaikkakin yksityiset vaiheet saattavat toimia optimaalisesti erilaisissa lämpötiloissa, on se, että tullaan toimeen ilman lämmönvaihtimia niin suuri etu, että mieluummin käytetään kauttaaltaan samanlaista lämpötilaa. Nesteuuton kemiallisiin prosesseihin tarvittava laitteisto vaatii hyvin vähän tehoa ja sentähden koko prosessin tehontarve on pieni. Myös kemikaalien kulutus on prosessissa vähäinen. Jo mainittujen rikkihapon ja natriumhydroksidin lisäämisen ohella saattaa olla tarpeellista lisätä natriumhydroksidia metallisulfaattiliuokseen sen siirtyessä uuttoyksiköstä toiseen tarkoituksella säätää pH-arvoa. Käytettävät määrät ovat kuitenkin hyvin pieniä.

Kuvattua prosessia voidaan vaihdella eri tavoin pysymällä keksinnön alueella. Tietyn tyyppiselle metallijätteelle saattaa esim. olla tarpeellista suorittaa uutto hapettavissa olosuhteissa yksiarvoisella epäorgaanisella hapolla kuten typpihapolla. Saatu metalli-ionipitoinen liuos voidaan sitten muuttaa happameksi metallisulfaattiliuokseksi siten kuin on kuvattu ruotsalaisessa patenttijulkaisussa 364 187, esim. lisäämällä rikkihappoa uuttoliuokseen joko uuttamisen aikana tai sen jälkeen, jolloin rikkihapon määrä ylittää hiukan metalli-ionipitoisuuden ekvivalenttimäärän, ja uuttamalla sitten yksiarvoinen epäorgaaninen happo orgaanisella liuoksella, joka sisältää yhdisteen, joka muodostaa adduktin yksiarvoisen orgaanisen hapon kanssa ja joka siten sitoutuu ja siirtyy orgaaniseen liuokseen. Saatu vesiliuos sisältää vain rikkihappoa ja metallisulfaatteja ja sentähden se voidaan käsitellä edelläkuvatulla tavalla.

Jos saatu metallijäte sisältää riittävän suuria määriä muita metalleja kuin viittä edellämainittua metallia, siten että niiden yksiköllinen erottaminen on aiheellista, voidaan käyttää lisäksi muita nesteuuttoprosesseja ennen kolmea piirroksessa esitettyä uuttamista, näiden uuttamisten välillä tai niiden jälkeen, edellyttäen että nämä lisä-uuttamiset eivät haittaa mainittua kolmea uuttoprosessia.

Esimerkki 1

Sinkkipäällysteistä rautaromua sulatettiin terästehtaassa. Sulatusuunista lähtevä kaasu pestiin märkäpuhdistimessa kaasujen mukana kulkeutuvan pölyn poistamiseksi. Pöly sisälsi sinkkiä, rautaa, mangaania ja lyijyä paino-%:na seuraavasti:

Zn 13
Fe 3,0
Mn 4,0
Pb 9,5

Näin saadun kostean pölyn kiintoainepitoisuus oli 43 paino-%. Lisättiin vettä ja saatu liete siirrettiin uuttoastiaan. Lisättiin väkevyydeltään 40 paino-% rikkihappoa, jotta saatiin uuttoliuoksen pH arvoon 0,5. Uuttamista jatkettiin lämpötilassa 20-25°C 24 tuntia samalla sekoittaen ja puhaltuen seokseen ilmaa. Liuos suodatettiin. Se sisälsi 4,7 g/l sinkkiä ja 1,08 g/l rautaa. Lyijy ei sanottavasti liuennut, vaan se muuttui vähäliukoiseksi lyijysulfaatiksi.

Liuosta uutettiin vastavirtaperiaatteella kolmen sekoittajalaskeuttajan laitteistossa. Uuttoaineena oli orgaaninen liuos, joka sisälsi 25 tilavuus-% di-(2-etyyliheksyyli)-fosforihappoa, 5 tilavuus-% dodekanolia ja 70 tilavuus-% paloöljyä. Tilavuussuhde orgaaninen liuos vesiliuos oli 3:1. Uuttoprosessista lähtevä orgaaninen liuos sisälsi 1,5 g/l sinkkiä ja 0,30 g/l rautaa. Uuttoprosessista lähtevä vesiliuos sisälsi 0,15 g/l sinkkiä ja 0,18 g/l rautaa.

Orgaaninen liuos johdettiin sitten ensimmäiseen puhdistusyksikköön, jossa oli kaksi sekoitin-laskeutinlaitetta, ja pestiin tässä vastavirtaan vesiliuoksella, joka tuli elektrolysointilaitteesta. Tämä vesiliuos sisälsi 14 paino-% rikkihappoa ja 20 g/l sinkkiä. Tilavuussuhde oli 20:1. Sinkki pestiin pois orgaanisesta liuoksesta vesiliuokseen. Saatu orgaaninen liuos sisälsi 0,02 g/l sinkkiä ja 0,33 g/l rautaa. Saatu vesiliuos sisälsi 50 g/l sinkkiä ja 0,002 g/l rautaa. Sinkkiä otettiin tästä liuoksesta talteen elektrolyysillä määrä 30 g/l joka kieroksella. Elektrolyysiprosessin liuos palautettiin toiseen pesukäsittelyyn.

Orgaaninen liuos pestiin sitten vastavirtaan vesiliuoksella, joka sisälsi 40 paino-% rikkihappoa, laitteessa, johon kuului kaksi sekoitin-laskeutinta. Rautaa siirrettiin orgaanisesta liuoksesta rikkihappoliuokseen. Orgaaninen liuos palautettiin sitten toiseen uuttoprosessiin.

Esimerkki 2

Metallihydroksidiliejuja koottiin useista sinkityslaitoksista. Sekoittamisen jälkeen oli kiintoaineen paino-%:na laskettu metallipitoisuus:

Zn 6,6

Fe 15,4

Cu 1,8

Ni 2,4

Cr 4,4

300 kg mainittua liejua ja 9 litraa vettä laitettiin uuttoastiaan. Lisättiin vesiliuosta, joka sisälsi 40 paino-% rikkihappoa, sopivalla nopeudella pH:n pitämiseksi arvossa 0,5. Uuttoprosessia jatkettiin lämpötilassa 20-25°C samalla sekoittaen 20 tunnin ajan. Liuos suodatettiin ja analysoitiin. Se sisälsi grammoina litraa kohti

Zn 4,17

Fe 9,33

Cu 0,90

Ni 1,90

Cr 2,67

Sitten liuosta uutettiin vastavirtaan laitteistossa, jossa oli neljä sekoitin-laskeutinta, orgaanisella liuoksella, joka sisälsi 10 tilavuus-% LIX 64N (valmistaja General Mills, Inc. USA) ja 90 tilavuus-% paloöljyä. Tilavuussuhde orgaaninen liuos vesiliuos oli 2,5 : 1. Saatu orgaaninen liuos sisälsi 0,36 g/l kuparia, kun taas sinkin ja raudan pitoisuudet olivat alle 0,001 g/l. Saatu vesiliuos sisälsi grammoina litraa kohti

Zn 4,16

Fe 9,3

Cu < 0,001

Ni 1,9

Cr 2,7

Orgaaninen liuos pestiin vastavirtaan puhdistuslaitteessa, jossa oli kolme sekoitin-laskeutinta, kuparielektrolyysin vesiliuoksella, joka sisälsi 30 paino-% rikkihappoa ja 15 g/l kuparia. Tilavuussuhde orgaaninen liuos rikkihappoliuos oli 30 : 1. Orgaanisen kuparisisältö siirrettiin rikkihappoliuokseen, joka sisälsi 28 g/l kuparia pesukäsittelyn jälkeen. Kupari otettiin tästä liuoksesta talteen elektrolyysillä määrä 15 g/l jokaisella kierroksella. Pesukäsittelyn orgaanien liuos palautettiin toiseen uuttoprosessiin.

Kuparinuuttoprosessin vesiliuos uutettiin sitten vastavirtaan laitteistossa, jossa oli kolme sekoitin-laskeutinta, orgaanisella liuoksella, joka sisälsi 25 tilavuus-% di-(2-etyyliheksyyli)-fosforihappoa, 5 tilavuus-% dodekanolia ja 70 tilavuus-% paloöljyä. Tilavuussuhde orgaaninen liuos vesiliuos oli 10:1. Saatu orgaaninen liuos sisälsi 0,41 g/l sinkkiä ja 0,80 g/l rautaa. Saatu vesiliuos

sisälsi grammoina litraa kohti

Zn 0,04

Fe 1,3

Ni 1,9

Cr 2,7

Orgaaninen liuos pestiin sitten vastavirtaan puhdistuslaitteistossa, jossa oli kaksi sekoitin-laskeutinta, vesiliuoksella, joka sisälsi 14 paino-% rikkihappoa, ja sinkki pestiin pois orgaanisesta liuoksesta rikkihappoliuokseen. Tilavuussuhde orgaaninen liuos rikkihappoliuos oli 20:1. Saatu orgaaninen liuos sisälsi 0,01 g/l sinkkiä ja 0,05 g/l rautaa. Saatu rikkihappoliuos sisälsi 2,8 g/l sinkkiä ja 0,001 g/l rautaa. Sinkkisulfaattia saatiin talteen kiteyttämällä tästä rikkihappoliuoksesta määrä 5 g/l sinkkiä. Lisättiin rikkihappoa halutun pitoisuuden, 14 paino-%, palauttamiseksi ja liuos siirrettiin sitten toiseen pesukäsittelyyn. Orgaaninen liuos palautettiin toiseen uuttoprosessiin sinkin ja raudan uuttamiseksi.

Sinkin ja raudan uutosta saatu vesiliuos johdettiin kolmanteen uuttoprosessiin laitteistossa, jossa oli kaksi sekoitin-laskeutinta. Liuos uutettiin vastavirtaan orgaanisella liuoksella, joka sisälsi 25 tilavuus-% dioktyyliditioposforihappoa ja 75 tilavuus-% paloöljyä. Tilavuussuhde orgaaninen liuos vesiliuos oli 2:1. Saatu orgaaninen liuos sisälsi 0,95 g/l nikkeliä. Saatu vesiliuos sisälsi 0,02 g/l nikkeliä ja 2,7 g/l kromia.

Orgaaninen liuos pestiin sitten vastavirtaan laitteistossa, jossa oli kaksi sekoitin-laskeutinta, vesiliuoksella, joka sisälsi 50 paino-% rikkihappoa. Viipymisaika mainitussa laitteistossa oli pitempi kuin aikaisemmin mainituissa laitteistoissa. Tilavuussuhde orgaaninen liuos rikkihappoliuos oli 90:1. Tässä puhdistuskäsittelyssä saatiin nikkeli sekä pieni määrä sinkkiä ja rautaa pestyksi orgaanisesta liuoksesta rikkihappoliuokseen. Saatu rikkihappoliuos sisälsi 86 g/l nikkeliä. Tästä liuoksesta saatiin kiteyttämällä talteen nikkelisulfaattia määrä 50 g/l nikkeliä. Lisättiin rikkihappoa pitoisuuden palauttamiseksi arvoon 50 paino-%. Sitten liuos palautettiin toiseen pesukäsittelyyn. Orgaaninen liuos palautettiin toiseen uuttokäsittelyyn.

Nikkelin uuttoprosessista saatu vesiliuos sisälsi kromia ja pieniä määriä muita metalleja. Se neutraloitiin 45 paino-%:lla natriumhydroksidiliuoksella pH-arvoon 8-9. Kromihydroksidi saostui ja se poistettiin suodattamalla.

Patenttivaatimukset.

1. Menetelmä metallien talteenottamiseksi metallipitoisesta jätteestä kuten metallihydroksidiliejusta, johon menetelmään kuuluu jätteen uuttaminen rikkihapolla siten, että saadaan metallisulfaattiliuos, jonka pH-arvo on 0 - 5, metallisulfaattiliuoksen saattaminen nesteuuttoprosessissa kosketukseen orgaanisen liuoksen kanssa raudan ja sinkin poistamiseksi metallisulfaattiliuoksesta orgaaniseen liuokseen, orgaanisen liuoksen saattaminen ensimmäisessä pesuvaiheessa kosketukseen vesiliuoksen kanssa, joka sisältää 50 - 200 g/l vapaata rikkihappoa, sinkin siirtämiseksi selektiivisesti orgaanisesta liuoksesta mainittuun rikkihapon vesiliuokseen, sinkin talteenottaminen mainitusta rikkihapon vesiliuoksesta, orgaanisen liuoksen saattaminen toisessa pesukäsittelyssä kosketukseen vesiliuoksen kanssa, joka sisältää 500 - 1000 g/l vapaata rikkihappoa, raudan siirtämiseksi selektiivisesti orgaanisesta liuoksesta mainittuun rikkihapon vesiliuokseen, ja raudan talteenottaminen mainitusta rikkihapon vesiliuoksesta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, johon kuuluu metallipitoisen jätteen uuttaminen pH-arvolla 0 - 5 rikkihapon vesiliuokseen siten, että saadaan metallisulfaattiliuos, jonka metallipitoisuus on 30-60 g/l, metallisulfaattiliuoksen suodatus, uuttokäsittelyn liukenemattomien jäännösten peseminen vedellä ja vesipesusta saadun suodatetun metallisulfaattiliuoksen laimentaminen vedellä, jotta saadaan metallisulfaattiliuos, jonka metallipitoisuus on noin 15 g/l.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä metallien talteenottamiseksi kiinteästä metallipitoisesta jätteestä, joka saattaa lisäksi sisältää kuparia, nikkeliä ja kromia, johon menetelmään kuuluu metallisulfaattiliuoksen saattaminen ensimmäisessä nesteuuttoprosessissa kosketukseen ensimmäisen orgaanisen liuoksen kanssa kuparin, jos sitä on läsnä, siirtämiseksi metallisulfaattiliuoksesta mainittuun ensimmäiseen orgaaniseen liuokseen, metallisulfaattiliuoksen saattaminen kosketukseen toisessa nesteuuttoprosessissa toisen orgaanisen liuoksen kanssa raudan ja sinkin siirtämiseksi metallisulfaattiliuoksesta mainittuun toiseen orgaaniseen liuokseen, metallisulfaattiliuoksen saattaminen kolmannessa nesteuuttoprosessissa kosketukseen kolmannen orgaanisen liuoksen kanssa nikkelin, jos sitä on läsnä, siirtämiseksi metallisulfaattiliuoksesta mainittuun kolmanteen orgaaniseen liuokseen, näin käsitellyn metallisulfaattiliuoksen neutralointi kromin, jos sitä on läsnä, saostamiseksi hydroksidina ja mainitun hydroksidin erottaminen liuoksta.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, johon kuuluu mainitun ensimmäisen orgaanisen liuoksen saattaminen kosketukseen vesiliuoksen kanssa, joka

sisältää 200 - 1000 g/l vapaata rikkihappoa, kuparin siirtämiseksi orgaanisesta liuoksesta mainittuun rikkihappoliuokseen ja kuparin talteenotto mainitusta rikkihapon vesiliuoksesta elektrolyysin avulla tai kiteyttämällä.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, jossa vesiliuos sisältää noin 300 g/l vapaata rikkihappoa ja jossa kupari otetaan talteen elektrolyysillä.

6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, johon kuuluu mainitun kolmannen orgaanisen liuoksen saattaminen kosketukseen vesiliuoksen kanssa, joka sisältää 200 - 1000 g/l vapaata rikkihappoa, nikkelin siirtämiseksi orgaanisesta liuoksesta mainittuun rikkihapon vesiliuokseen ja nikkelin talteenottaminen mainitusta rikkihapon vesiliuoksesta elektrolyysin avulla tai kiteyttämällä.

7. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, jossa mainittu ensimmäinen, toinen ja kolmas nesteuuttoprosessi suoritetaan oleellisesti samassa lämpötilassa, mieluiten 25-50°C:ssa.

Patentkrav:

1. Förfarande för återvinnande av metall från fast metallhaltigt avfall, såsom ett metallhydroxidslam, k ä n n e t e c k n a t därav, att man lakar avfallet med svavelsyra för bildande av en metallsulfatlösning med ett pH från 0-5, kontaktar metallsulfatlösningen i en vätskeextraktionsprocess med en organisk lösning för överförande av järn och zink från metallsulfatlösningen till den organiska lösningen, kontaktar den organiska lösningen i ett första tvättsteg med en vattenlösning innehållande 50-200 g/l fri svavelsyra för selektivt överförande av zink från den organiska lösningen till nämnda vattenhaltiga svavelsyralösning, återvinner zink från nämnda vattenhaltiga svavelsyralösning, kontaktar den organiska lösningen i ett andra tvättsteg med en vattenlösning innehållande 500-1000 g/l fri svavelsyra för selektivt överförande av järn från den organiska lösningen till nämnda vattenhaltiga svavelsyralösning, och återvinner järn från nämnda vattenhaltiga svavelsyralösning.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man lakar det metallhaltiga avfallet vid ett pH från 0-5 med en vattenhaltig lösning av svavelsyra i en mängd tillräcklig att åstadkomma en metallsulfatlösning med en metallhalt av 30-60 g/l, filtrerar metallsulfatlösningen, tvättar den olösliga resterna från lakningssteget med vatten, och utspäder den filtrerade metallsulfatlösningen med vatten från tvättsteget för åstadkommande av en metallsulfatlösning med en metallhalt av ungefär 15 g/l.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 för återvinnande av metall från fast, metallhaltigt avfall, som ytterligare kan innehålla koppar, nickel och krom, k ä n n e t e c k n a t därav, att man kontaktar metallsulfatlösningen i ett första vätskeextraktionssteg med en första organisk lösning för överförande av koppar, ifall närvarande, från metallsulfatlösningen till nämnda första organiska lösning, kontaktar metallsulfatlösningen i ett andra vätskeextraktionssteg med en andra organisk lösning för överförande av järn och zink från metallsulfatlösningen till nämnda andra organiska lösning, kontaktar metallsulfatlösningen i ett tredje vätskeextraktionssteg med en tredje organisk lösning för överförande av nickel, ifall närvarande, från metallsulfatlösningen för utfällande av krom, ifall närvarande, som hydroxid, och separerar nämnda hydroxid från lösningen.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att man kontaktar nämnda första organiska lösning med en vattenhaltig lösning

innehållande 200-1000 g/l fri svavelsyra för överförande av koppar från den organiska lösningen till nämnda vattenhaltiga svavelsyralösning, och återvinner koppar från nämnda vattenhaltiga svavelsyralösning genom elektrolys eller kristallisation.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att vattenlösningen innehåller ungefär 300 g/l fri svavelsyra, och att koppar återvinns genom elektrolys.

6. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att man kontaktar nämnda tredje organiska lösning med en vattenlösning innehållande 200-1000 g/l fri svavelsyra för överförande av nickel från den organiska lösningen till nämnda vattenhaltiga svavelsyralösning, och återvinner nickel från nämnda vattenhaltiga svavelsyralösning genom elektrolys eller kristallisation.

7. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda första, andra och tredje vätskeextraktionssteg utförs väsentligen vid samma temperatur, företrädesvis vid 25-50°C.

