

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 762151 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 762151

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C01G

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 28.07.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 28.07.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 29.01.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

28.07.1975 SE 7508535

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Boliden Aktiebolag, Box 5508, 11485 Stockholm, SVERIGE, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Miöen, Thomas Konrad, Sverige, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Selektiivinen metallinsaostus liuoksista

Selektiv metallutfällning ur lösningar

Boliden Aktiebolag, Sturegatan 22, 114 85 Tukholma, Ruotsi

Selektiivinen metallinsaostus liuoksista - Selektiv metallutfällning ur lösningar

Keksinnön kohteena on menetelmä alumiinin ja raudan saostamiseksi happamista liuoksista.

Tällaiset liuokset voivat olla esimerkiksi pesuliuoksia, kaasunpuhdistus- tai metallintalteenottolaitoksista. Jalostettaessa rikki- ja kupasutuksella klooraavalla savutuksella saatuja rautaoksideja, kuten kuvataan esimerkiksi ruotsalaisessa patentissa 319 785 tai kanadalaisessa patentissa 865 647, pestään poistuva klooripitoinen kaasu pesulaitteistoissa, joissa metallikloridit kvantitatiivisesti absorboituvat ja liukenevat happameen pesunesteeseen.

Lisäksi voidaan happamia liuoksia, jotka on saatu tiettyjen mineraalien tai metallurgisten tuotteiden ja/tai välituotteiden hydrometallurgisesta käsittelystä, käsitellä keksinnön mukaisesti. Tällaiset liuokset voivat olla peräisin esimerkiksi uuttamisesta, elektrolyysistä tai malmien, mineraalien tai pasutustuotteiden hajottamisesta, jolloin rauta ja alumiini pienemmässä tai suuremmassa määrässä liukenevat yhdessä muiden arvokkaampien metallien kanssa, tai tietyissä tapauksissa, joissa pääasiallisesti vain

rauta ja alumiini liukenevat. Esimerkkeinä ensinmainituista liuostyypeistä voidaan mainita uutostuotokset, jotka on saatu jalostettaessa metallia sisältäviä lateriittimalmeja tai liuskeita ja jäteliuoksia elektrolyyttisen metallin talteenoton jälkeen, esimerkiksi kuten on kuvattu ruotsalaisessa patentissa 7507507-7 (jätetty 1975-07-01). Esimerkkeinä toisesta mainitusta tyyppistä voidaan mainita liuokset, jotka on saatu liuotettaessa ns. punasakkaa Bayer-prosessista alumiinin valmistamiseksi ja alumiini-rauta-siliikaattien, esim. andalusiitin ja kaoliniitin uuttamisesta.

Edelläkuvatuista liuosten kohdalla, jotka sisältävät alumiini- ja rautasuoloja, on olemassa tarve voida erottaa nämä alkuaineet puhtaan raudan ja/tai alumiinin valmistusta varten tuotteena tai voida muuttaa alkuaineet saostusta varten sopivaan muotoon.

Luonnonsuojelun huomioonottaen täytyy tämentyyppisiä liuoksia käsitellä haittavaikutuksien estämiseksi. Tavallisin tapa käsitellä näitä liuoksia on saostaa alkuaineet hydroksidisekasaostumana neutraloimalla -H-arvoihin väliltä 4 - 7 esimerkiksi kalkkikivellä, kalkkimaidolla (sammutetulla kalkilla) natronlipeällä tai soodalla. Jotta tällöin varmistuttaisiin siitä, että kaikki rauta saostuu, täytyy rauta hapettaa kolmiarvoiseen muotoon.

Alumiini ja raudan sekasaostuma on luonteeltaan kuohkea gelatiinimainen ja limainen. Sentähden sitä on vaikea suodattaa ja vapauttaa tarttuneesta ja sisäänsulkeutuneesta nesteestä. Näistä syistä on sekasakkaa vaikea jalostaa tai ottaa talteen.

On hyvin tunnettua, että alumiiniumhydroksidi alkaa saostua pH 4,3:ssa ollakseen pH 4,8:ssa kvantitatiivisesti saostunut kalkilla, natronlipeällä jne. Kvantitatiivisella saostumisella tarkoitetaan tällöin, että kaikki alumiini on saostunut niin suuressa määrässä kuin liukoisuustulo sallii. Kolmiarvoisen raudan hydroksidisaostamista varten ovat vastaavat pH-arvot 2,8 ja 3,5. Rauta(II)hydroksidi sensijaan ei saostu ennenkuin n. pH 9:ssä. Ks. esimerkiksi Modern Kemi 4, (1973) sivu 30.

Monissa tapauksissa on toivottavaa käyttää liuosta Al:n ja Fe:n saostamisen jälkeen suljetussa hydrometallurgisessa prosessissa, esimerkiksi palauttamalla jäteliuos mahdolliseen edeltävään uutostavaiheeseen. Tällaisissa tapauksissa on korkeista pH-arvoista ilmeinen haitta, koska hapon kulutus uuttamisessa tämän johdosta tulee turhan suureksi.

Nyt on yllättäen käynyt ilmi, että jos alumiini ja rauta selektiivisesti saostetaan liuoksissa, joiden pH-arvo on alle 4, saadaan helposti suotautuvia ja talteenottoa tai jalostamista varten hyvin sopivia sakkoja ilman että, jos niin halutaan, liuos täytyy kokonaan neutraloida tai tehdä emäksiseksi, ts. pH-arvo nostetaan n. tai yli 7:ään.

Keksinnön mukaisesti viedään niinmuodoin liuokseen pelkistysaineita riittävässä määrin pelkistuksen kautta liuoksessa mahdollisesti olevan kolmiarvoisen raudan muuttamiseksi kaksiarvoiseen tilaan, minkä jälkeen neutraloimisaineita lisätään pH-arvoon asti, joka on ainakin suurempi kuin 4, niin että aluminiumhydroksidi saostuu kvantitatiivisesti ja minkä jälkeen liuokseen lisätään hapettimia niin, että sen sisältämä rauta hapettuu kolmiarvoiseen tilaan ja että rautasisältö saatetaan saostumaan tiiviissä, helposti suotautuvassa muodossa.

Niinmuodoin pidetään keksinnön mukaisesti liuoksen rautasisältö kaksiarvoisessa tilassa, kun alumiini saostetaan. Jos alkuperäinen liuos sisältää kolmiarvoisen raudan ioneja, pelkistetään nämä sentähden lisäämällä pelkistintä ennen alumiinin saostamista. Pelkistysaineena käytetään tällöin edullisesti rikkidioksidia tai metallista rautaa, esimerkiksi romun muodossa. Sulfaattiliuoksessa voi myös olla sopivaa pelkistää lisäämällä jotakin sulfidi-ainetta, esimerkiksi rautasulfidia.

Alumiinin kvantitatiivisen saostamisen jälkeen liuoksesta, liuos hapetetaan johtamalla kaasua, joka sisältää vapaata happea, esimerkiksi ilmaa tai muuta happikaasua tai muuta sopivaa hapetinta, esimerkiksi kloorikaasua, typpihappoa tai klooria tai happea luovuttavaa ainetta. Hapettaminen voi tietyissä tapauksissa edullisesti tapahtua myös anodi-hapetuksella elektrolyyttikennossa. Hapettaminen voidaan edullisesti suorittaa korotetussa paineessa esimerkiksi autoklaavissa tai vastaavassa laitteessa. Hapetuksen aikana rauta muutetaan kaksiarvoisesta kolmiarvoiseen tilaan.

Rauta saatetaan hapetuksen yhteydessä tai sen jälkeen kolmiarvoiseen tilaan saostuakseen tiiviissä, helposti suotautuvassa muodossa, esimerkiksi emäksisinä kompleksirautasulfaatteina, emäksisinä rautaoksideina tai hematitiin muodossa. Toivottua saostumista varten ovat tärkeimmät parametrit pH-arvo, saostamislämpötila ja -aika sekä liuoksen rautapitoisuus.

Jos alkali- tai ammoniumioneja on lisätty tai niitä jo on tuotosliuoksessa läsnä, voidaan liuoksen rautasisältö pH-arvoissa, jotka ylittävät 1 ja edullisesti ovat alle 3, saattaa saostumaan emäksisenä rautasulfaattina, myös alkali- ja/tai ammoniumioneja sisältävänä ja jonka rakenne periaatteessa on $A \cdot Fe_3 \cdot (SO_4)_2 \cdot (OH)_6$, jossa A voi olla yksi tai useampi ioneista Na^+ , K^+ tai NH_4^+ . Tällainen rakenne vastaa jarosiitti-mineraalin rakennetta. Lämpötila pidetään jarosiitti-saostuksessa sopivimmin vähintään $90^\circ C$:ssa. Alempi lämpötila pidentää saostamisaikaa.

Samalla pH-alueella on myös ilman alkali- tai ammoniumionien läsnäoloa mahdollisuus saostaa rauta sakkana, jota sanotaan hydroniumjarosiitiksi (samaa kuin kafosideriitti), jolla on sama edellä jarosiitille esitetty peri-

aatteellinen rakenne, mutta jossa A on H_3O^+ -ioni.

Rauta voidaan myöskin autoklaavissa korotetussa paineessa saattaa saostumaan hematiitin muodossa. Kirjallisuudessa TMS Paper A73-65 (1973) on esitetty, että rauta(II)liuosten hapetuksessa hematiitti voi saostua 20 kp/cm^2 -hapon paineessa ja 200°C :ssa liuoksissa, joiden loppuhappopitoisuus on $60 \text{ g/l } H_2SO_4$.

Rauta voidaan myös saattaa saostumaan emäksisen rautaoksidin muodossa, jonka rakenne on sama kuin jötiitillä, pH-arvossa alle 6, edullisesti pH-välillä 2 - 4. Tässä tapauksessa liuokseen ei vaadita muita ylimääräisiä lisäyksiä paitsi neutraloimis- ja hapetusaineita. Sopiva saostamislämpötila on tällöin 85°C .

Raudan saostamisen aikana kuluu OH^- -ioneja, jotka otetaan liuoksesta minkä tähden pH laskee saostamisen aikana. pH-arvoa voidaan saostamisvaiheen aikana säätää lisäämällä protolyyttejä, kuten jotakin emästä. Tapauksissa, joissa rauta halutaan saostaa jarosiittina tai hematiittina, on olemassa mahdollisuus happolisäyksiin saavuttaa toivotut alhaiset pH-arvot ennenkuin rauta saatetaan saostumaan. Saostuksen aikana jatkuvasti pH:ta mittaamalla voidaan niinmuodoin rauta koko saostusprosessin aikana saattaa saostumaan toivotussa muodossa, jos liuoksen pH säädetään mitattujen arvojen mukaisesksi.

Alumiini- ja rautasaasteet, jotka on saatu keksinnön mukaisesti, sopivat erinomaisesti sekä jalostusta että talteenottoa varten.

Jos alkuperäinen liuos raudan ja alumiinin lisäksi sisältää liukoisia suoloja, kuten esim. kalium-, natrium-, ja magnesiumsuoloja, voidaan nämä helposti ottaa talteen, esimerkiksi haihduttamalla jäteliuos sen jälkeen kun rauta ja alumiini ensin on saostettu. Alhainen pH jäteliuoksessa edistää tätä talteenottoa, jolloin edellytetään, että happamuus on peräisin kloorivetyhaposta kloridiliuoksissa ja rikkihaposta sulfaattiliuoksissa.

Niissä tapauksissa, että jäämäliuos metallisisällön talteenoton jälkeen on sulfaattiliuos ja tämä hajoitetaan pasutus- tai polttouunissa ja muodostunut SO_2 -kaasu käytetään hyväksi, on edullista, että liuos on niin hapan kuin mahdollista (sisältää runsaasti sulfaattia tai vapaata happoa). Tällaisissa tapauksissa voidaan liuoksesta saostettua jarosiittia, joka sisältää sulfaatti-ioneja, syöttää uuniin samanaikaisesti rikkisisällön lohkomiseksi ja hyödyksi käyttämiseksi.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä alumiinin ja raudan selektiivisesti saostamiseksi liuok-
sista, joiden pH-arvo on alle 4, t u n n e t t u siitä, että liuokseen
aluksi lisätään pelkistysainetta määrässä, joka on riittävä pelkistämään liu-
oksessa mahdollisesti olevan kolmiarvoisen raudan kaksiarvoiseksi raudaksi,
minkä jälkeen lisätään neutraloimisainetta pH-arvoon, joka on ainakin suurempi
kuin 4, niin että aluminiumhydroksidi saostuu kvantitatiivisesti, ja tämän
jälkeen liuokseen lisätään hapettimia niin, että siinä oleva rauta hapettuu
kolmiarvoiseen tilaan ja että rautasisältö saatetaan saostumaan tiiviissä,
helposti suotautuvassa muodossa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että pelkistysaineena käytetään rikkidioksidia tai metallista rautaa.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että hapettamisaineena käytetään vapaata happea sisältävää kaasua.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että hapettamisaineena käytetään vapaata kloorikaasua tai yhdistettä, joka
vapauttaa vapaata kloorikaasua.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että hapettaminen suoritetaan korotetussa paineessa.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että pH-arvo rautasaostuksen aikana säädetään protolyttillisäyksen.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että rautasisältö saostetaan rautaoksidihydroksidina.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että rautasisältö saostetaan sulfaattipitoisesta liuoksesta kompleksisena
emäksisenä rautasulfaattina pH-arvoissa, jotka ovat suurempia kuin 1 mutta
edullisesti pienempiä kuin 3.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että liuokseen lisätään alkali- tai ammonium-ioneja.

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että saostaminen tapahtuu lämpötilassa yli 90°C:een.

11. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että saostuminen tapahtuu pH-arvossa, joka liuoksessa on alle 6.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että saostaminen tapahtuu n. 85°C:een lämpötilassa ja pH-arvossa väliltä 2 - 4.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patent-
ansökningar: _____

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patenskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien 1'394'703 (C22 B 3/00)

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige P-135'789 (C99 L 3/00)

Saksa - BRD - Tyskland K-1'467'274 (C01 F 7/09)

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja
vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P

PV
Allekirjoitus