

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 770646 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 770646

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C25C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **01.03.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **01.03.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **12.09.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

11.03.1976 CA 247665

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Texasgulf Ind., 200 Park Avenue New York, N.Y., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Freeman, George M., Canada, KANADA, (CA)

2 • Dulson, John E., Canada, KANADA, (CA)

3 • Morris, Monica F., Canada, KANADA, (CA)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Sinkki-hydrometallurginen menetelmä

Zink-hydrometallurgiskt förfarande

Texasgulf Inc., 200 Park Avenue, New York, New York, Yhdysvallat

Sinkki-hydrometalurginen menetelmä - Zink-hydrometallurgiskt förfarande

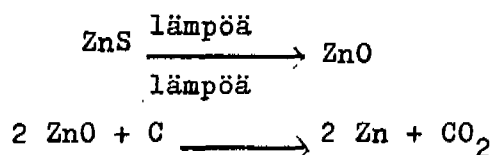
Sinkki on kahdenneksikymmenenneksineljänneksi eniten esiintyvä alkua-aine maan kuoressa ja sille on monia teollisia käyttösovellutuksia, joista tärkein on rautapintojen hapettumista vastustava käsittely ja muita käyttöjä löytyy eri aloilta, esim. paikalliset lääkkeet, kemialliset reagentit jne. Sinkkiä ei löydy metallisena luonnossa. Sen päämalmina on sinkkivälke (ZnS), joka on lähteenä yhdeksällekymmenelle prosentille nykyisin tuotetusta sinkistä. Nykyisin käytetyillä sinkin tuotantomenetelmillä on suuret käsittelykustannukset ja tämän johdosta sinkkimetallin tuottajat vaativat korkealaatuisia konsentraatteja.

On olemassa kaksi päämenetelmää sinkin ottamiseksi sen malmeista, nimittäin terminen reduktio ja elektrolyyttinen erottaminen, viimeksimainittu vaatii, että käytettävissä on suhteellisen huokeaa sähköenergiaa, kun otetaan huomioon, että yhden sinkkitonnin tuottamiseen tarvitaan likimain 4500 kilowattituntia. Puhtain sinkki (99,99 %) saadaan elektrolyyttisillä menetelmillä.

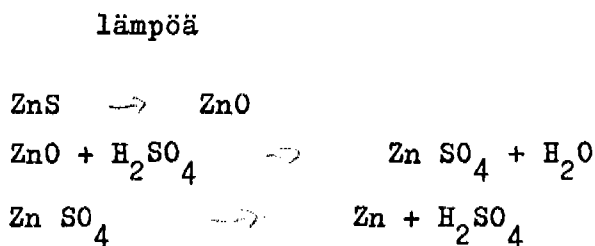
Maaailman nykyinen sinkin tuotanto on noin 3 800 000 metristä tonnia vuodessa, josta 47 % tuotetaan elektrolyyttisillä menetelmillä ja loput termi-

misillä menetelmillä.

Termiset menetelmät käsittävät seuraavat yleiset reaktiot:



Elektrolyttiset menetelmät yleensä käsittävät seuraavat reaktiot:



Elektrolyttiset sinkkilaitokset käyttävät neljää toimintaa:

- (1) sinkkisulfidikonsentraatin pasuttaminen; (2) pasutetun konsentraatin eli pasutteen uuttaminen liukenevan sinkin uuttamiseksi liuokseen (3) saadun liuoksen puhdistaminen; ja (4) liuoksen elektrolyysi metallisen sinkin saamiseksi.

Sinkkielektrolyytti sisältää tyypillisesti epäpuhtauksina kuparia, kobolttia, nikkeliä, ja kadmiumia, jotka ovat haitallisia sinkkipäällistyk-
selle ja jotka täytyy poistaa ennen elektrolyysiä. Nämä alkuaineet poiste-
taan kuumalla kuparisulfaatti/^{ARSEENI}arsenikitrioksidi/sinkkipöly puhdistusmene-
telmällä.

Kuuman kuparisulfaatti/^{ARSEENI}arsenikitrioksidi/sinkkipöly puhdistustekniika;
täsmällistä mekanismia ei täysin ymmärretä. Uskottava selitys on kuitenkin
seuraava: Sinkkipöly syrjäyttää kuparin ja arsenikin liuoksista, joiden usko-
taan saostuvan metallisena parina. Sinkkipöly ei tavallisesti syrjäytä kobolt-
tia ja nikkeliä liuoksesta, mutta kupari/arsenikki-parin läsnäollessa nämä
metallit kvantitatiivisesti saostuvat. Voi olla, että edellä mainittu kupari-
sulfaattilisä ei ole tarpeen, jos riittävästi kuparia on jo läsnä epäpuhtaassa
sinkkielektrolyytissä.

Puhdistusproseduurin sivutuotteena on sementtikuparikakkujäännös, joka
kuparin lisäksi sisältää vaihtelevia määriä sinkkiä, ^{my}kadmiumia, kobolttia, nik-
keliä ja arsenikkia. Tällaisen kakun markkina-arvo riippuu pääsiallisesti
sen sisältämästä kuparin prosenttimäärästä.

Edellä kuvatussa puhdistusproseduurissa on joukko epäkohtia.

- (1) Prosessi vaatii ^{ARSEENI}arsenikitrioksidin ja mahdollisesti kuparisulfaatin li-
säämisen, mikä vaikuttaa koko prosessin taloudellisuuteen.

(2) Sementtikuparikakkujäännöksellä on suuresti alentunut markkina-arvo johd-
tuen sen arsenikipitoisuudesta.

(3) Sementtikuparikakussa olevat sinkki, kadmium ja koboltti-arvot eivät heija-
sen markkina-arvoon ja tämän johdosta aiheutuu häviöitä prosessin kokonaista-
loudellisuudessa.

Esillä oleva keksintö koskee sinkkimentallin elektrolyyttistä valmis-
tusta ja käsittää tällaisten tuotantoprosessien jäännöksen käsittelyn kupari-
arsenaatin tuottamiseksi, joka pannaan uudelleen kiertoön käytettäväksi sink-
kielektrolyytin alkupuhdistuksessa ja samanaikaisesti nostamaan käsittelyn
jäännöksen kuparipitoisuutta ja laskemaan sen arsenikipitoisuutta jäännöksen
markkina-arvon lisäämiseksi ja siten prosessin taloudellisuuden parantami-
seksi.

Kuparisementtikakun laadun nostaminen ja arsenikin talteen ottaminen
toteutetaan neljässä perustoiminnassa: (1) happouutos; (2) koboltin poisto;
(3) emäksinen uutos; ja (4) arsenikin poisto. Happouutos toteutetaan optimio-
olosuhteissa sinkin, kadmiumin ja koboltin liukenemista varten ja samalla ker-
taa vähennetään kuparin uutosta. Happouutoksen liuos ja jäännös erotetaan suo-
dattamalla edelleen käsittelyä varten. Tarkoituksella tehdä sinkki/kadmium-
liuos sopivaksi uudelleenkiertoa varten sinkkitehtaaseen, koboltti poistetaan
happouutosliuksesta. Kuparia ja arseniikkiä sisältävä jäännös happouutoksesta
saatetaan emäksisen uutoksen alaiseksi arseniikin liuottamiseksi. Sitten suo-
datetaan emäksinen uutოსлиete. Tämä jättää jäännöksen, joka sisältää 60...80
prosenttia kuparia ja alle 1 prosentin arseniikkiä, niin että saadaan parem-
min markkinoitava tuote sen kuparisisällölle.

Arseniikki poistetaan emäksisestä uutოსлиuksesta saostamalla kupari-
arsenaattia, jota käytetään ^{ARSEENI} arseniikki/trioksidin ja kuparisulfaatin korvikkeer-
sinkkielektrolyytin ensimmäisessä puhdistusvaiheessa.

Oheinen piirustus on ^{KAAVIO} /kaaviollinen/ virtausdiagramma esillä olevan kek-
sinnön mukaisesta kokonaisprosessista.

Kuten voidaan nähdä piirustuksesta, joka kuvaa keksinnön mukaista prose-
sia kaaviollisessa muodossa, käsittää prosessi sinkin elektrolyyttisen puhdis-
tuksen sinkkilaitoksessa 10. Piirustuksessa ei ole esitetty sinkkimalmin preli-
minääristä käsittelyä, joka on tavanomainen. Sinkkisulfaattimalmi on tunnettu-
jen menetelmien mukaisesti pasutettu muodostamaan sinkkioksidia, sitten uutett-
rikkihapolla muodostamaan sinkkisulfaattia.

Sinkkisulfaatti-uutosliuos sisältää myös epäpuhtauksia, jotka täytyy poistaa ennen elektrolyysiä, jotta vältettäisiin lopullisen sinkkituotteen saastuminen. Epäpuhdas syöttöliuos tyypillisesti sisältää 0,5...1,0 g/l kuparia, 20...30 osaa miljoonasta kobolttia, 1...2 osaa miljoonasta nikkeliä ja lisäksi se voi sisältää myös kadmiumia.

Epäpuhdas syöttöliuos 11 syötetään sinkki-elektrolyyttipuhdistusjaksoon 12, missä sitä käsitellään esilläolevan keksinnön mukaisesti sinkkipöly- ja kupariarsenaatilla, kuten yksityiskohtaisemmin selitetään jäljempänä, tarkoituksella saostaa edellä mainitut saastuttavat epäpuhtaudet käyttämällä kobolttitasoa liuoksessa kontrollina. Lopullinen kobolttitason tulee olla all. 0,1 osaa miljoonassa tarkoituksella varmistaa elektrolyytin riittävä puhtaus elektrolyysivaihetta varten.

Jäännös puhdistusvaiheesta 12 erotetaan tavanomaisin keinoin kuten esim. suodattamalla kohdassa 13 ja muodostaa sementtikuparikakun 14 nimellä tunnetun, joka tyypillisesti sisältää seuraavan koostumuksen:

43.4 %	kuparia
6.64%	sinkkiä
1.89%	kadmiumia
1.25%	kobolttia
0.05%	nikkeliä
6.89%	arsenikkia

Puhdistettu sinkkielektrolyyttisuodos johdetaan johdon 15 kautta elektrolyyttiseen sinkkilaitokseen 10 elektrolyysiä varten. Sementtikuparikakku 14 käsitellään tarkoituksella (a) nostaa kuparipitoisuutta ja jäännöksen puhtauteen markkina-arvon suurentamiseksi ja (b) tarkoituksella ottaa talteen arseniikkipitoisuus ja muuttaa tämä kupariarsenaatiksi puhdistusvaihetta 12 varten ja uudelleenkierrättää kupariarsenaatti puhdistusvaiheeseen 12 ja käyttää sitä yhdessä sinkkipölyn kanssa edellä kuvatussa saostusvaiheessa aikaisemmin käytettyjen kuparisulfaatti/^{ARSEENI}arseniikki/trioksidi-reagenttien sijasta.

Sementtikuparikakku 14 viedään uuttovaiheeseen 16 tarkoituksella saada siitä talteen sinkki-, kadmium- ja kobolttisisältö suodoksena ja muodostaa jäännös, joka on erotettu suodattimilla 17. Suodos johdetaan koboltin poistovaiheeseen 18 koboltin erottamiseksi siitä, niin että jäävä sinkki/kadmiumliuos voidaan johdon 19 kautta johtaa uudelleenkiertojohtoon 20, jonka kautta se syötetään elektrolyyttiseen sinkkilaitokseen 10 uudelleenkäyttöä varten. Jäännöksellä koboltin erottamisvaiheesta 18 on suuri kobolttipitoisuus ja sillä on suuri markkina-arvo.

Jäännös suodatusvaiheesta 17 saatetaan emäksisen uuttamisen 21 alaiseksi arseniikin liuottamiseksi ja jättämään hyvin kuparipitoinen jäännös, joka eritetaan suodatusvaiheessa 22. Viimeksimainittu jäännös, jota nimitetään käsitellyksi sementtikuparikakuksi, omaa parannetun kuparipitoisuuden, mikä lisää sen markkina-arvoa. Suodos vaiheesta 22 käsitellään kuparisulfaattilla arseniikin poistovaiheessa 22 kupariarsenaatin saamiseksi, joka voidaan panna uudelleen kiertoon paluujohdon 24 kautta edellä jo kuvattuun elektrolyyttiseen puhdistusvaiheeseen. Jäljelläolevaa sinkkiä sisältävä liuos johdetaan uudelleenkiertojohtoon 20 syötettäväksi elektrolyyttiseen sinkkilaitokseen 10.

Happouutos

Lämpötila happouutoslietteessä vaiheessa 16 pidetään noin 95°C 20 prosenttisella alkuperäisten kiinteiden aineksien kuormituksella lisättynä 15...20 g/l alkuperäistä rikkihappoa. Noin kahden tunnin kuluttua happouutosliete neutraloidaan pH-arvoon 3,5...4,0 natriumhydroksidilla uutetun kuparin saostamiseksi. Tässä vaiheessa käytetyn natriumhydroksidin määrä vaihtelee eri kuparikakkunäytteillä ja niin myös lopullinen pH. Kontrolli on kuitenkin helppo toteuttaa havainnoimalla uutosliuoksen väriä. Kuparin saostaminen on loppuun suoritettu, kun liuos menettää sinisen värinsä. Natriumhydroksidin kulutus on yleensä 75...150 naulaa (pounds) kuparikakun kuivaa tonnia kohden. Tuote kuparikakku kuluttaa enemmän natriumhydroksidia kuin kasattu (pinottu) kuparikakku. Tulokoon mainituksi, että hiertäminen möhkäleiden rikkomiseksi on tarpeen joko ennen happouuttamista tai tämän aikana varastoon pinotun kuparikakun ollessa kysymyksessä. Hiertämistä ei tarvita tuoreelle kakulle.

Happouutosliete suodatetaan kohdassa 17 ja arseniikkirikas jäännös korvaus pestään. (displacement wash). Jäännös on mustaa ja hienojakoista. Se sopii suodatettavaksi suodatuspuristimella ja käyttäytyy samalla tavoin kuin tavallinen kuparikakku.

Tyypillisillä happouutostuotteilla, jotka perustuvat kuparikakun keskimääräiseen näytteeseen, joka sisältää 6,24 % Zn, 1,89 % Cd, 1,25 % Co, 0,71 % Mn, 43,4 % Cu, 6,89 % As, 0,10 % Na ja 15,5 % SO₄, on seuraavat analyysit:

Taulukko ITulokset happountoksestaTUORE KAKKU Varasteon-pinottu kakku

<u>Komponentti</u>	<u>Suodos (g/l)</u>	<u>Jäännös %</u>	<u>Saanto(% metalli- määrästä syötössä)</u>
Zn	13.6	1.21	85.5
Cd	3.27	0.84	67.9
Co	1.87	0.70	58.8
Mn	1.76	0.03	97.0
Cu	55 ppm	57.9	0.05
As	1.68	8.30	9.62
Na	11.5	0.32	94.5
SO ₄	N/A	N/A	N/A

VARASTOITU KAKKU

<u>Komponentti</u>	<u>Suodos (g/l)</u>	<u>Jäännös %</u>	<u>Saanto(% metalli- määrästä syötössä)</u>
Zn	11.8	2.16	71.4
Cd	3.95	0.46	81.9
Co	2.77	0.22	87.0
Mn	1.71	0.05	94.3
Cu	0.22	57.8	0.20
As	1.99	8.14	11.4
Na	6.52	0.13	96.4
SO ₄	42.2	6.81	76.4

REAGENTIT

Kuparikakku plus lisätty Reagentit

Koboltin poisto

Koboltin poisto toteutetaan kohdassa 18 seuraavissa olosuhteissa. Suodos 23 happouutosprosessivaiheesta 16 kuumennetaan lämpötilaan noin 95°C ja kiinteää kaliumpermanganaattia lisätään, kunnes havaitaan vähäinen liikamäärä permanganaattia, mikä nähdään syvän purppuran värinä. Sen jälkeen lisätään natriumhydroksidia määriä, joka on riittävä pitämään tuloksena olevan lietteen pH-arvoon välillä noin 3,0...3,5. Nämä olosuhteet ylläpidetään noin kaksi tuntia. Koboltin kokonaispoisto voidaan toteuttaa käyttämällä pitempää reaktioaikaa, mutta tämä ei ole tarpeen tässä prosessissa. Liete suodatetaan kohdassa 25 ja jäännöskorvaus pestään.

Keskimääräinen reagenttikulutus poistetun koboltin naulaa kohden on 3,8 naulaa kaliumpermanganaattia ja 2,0 naulaa natriumhydroksidia. Nämä luvut ovat huomattavasti yli teoreettisten vaatimusten. Syynä tähän on se, että kaliumpermanganaattia kuluu koboltin hapettamisen lisäksi mangaanin ja arseeniinkin hapettamiseen happouutosliuoksessa.

Tyypillisiä tuotteita koboltin poistovaiheesta saatuna tyypillisestä happouutosliuoksesta on esitetty taulukossa II. Suodos on palutettavissa sinkkilaitokseen sinkin ja kadmiumin talteenottamiseksi. Sinkin ja kadmiumin määrä kobolttirikkaassa jäännöksessä riippuu suuresti pesun tehokkuudesta. Jäännös vaatii perusteellisen korvauspesun sinkin ja kadmiumin poistamiseksi.

Taulukko II

Tulokset koboltin poistosta

Komponentti	Suodos (g/l)	Jäännös %	Saanto (% metallimäärästä syötössä ^x)
Zn	11.0	2.45	5
Cd	3.48	1.64	10

x Liuos happouutosvaiheesta plus lisätyt reagentit

Tulokset koboltin poistosta

Komponentti	Suodos (g/l)	Jäännös %	Saanto (% metallimäärästä syötössä ^x)
Co	alle 5 ppm	11.5	100
Mn	alle 5 ppm	22.4	100
Cu	0.11	0.45	50
As	0.20	7.45	90
Na	9.11	2.03	5

^xLiuos happouutosvaiheesta plus lisätyt reagentit.

Emäksinen uutos

Suuren arseniikkipitoisuuden omaava jäännös happouutosprosessivaiheest 16 uutetaan emäkselle^ä kohdassa 21 arseniikin liuottamiseksi. Emäsuutoslietteen lämpötila pidetään noin 95°C 10 % alkuperäisellä kuormituksella jäännöstä happouutosvaiheesta ja lisäämällä 5 % natriumhydroksidiliuosta. Ilmaa lisätää jatkuvasti lietteen likimain 500 standardikuutiojalkaa minuutissa happouutos-jäännöksen kuibaa tonnia kohden. Nämä reaktio-olosuhteet ylläpidetään noin kuusi tuntia. Sitten liete suodatetaan kohdassa 22 ja jäännös korvauspestään. Jäännös on tavallisesti ruskeaa tai vihreää ja suodattuu hitaammin kuin tämän prosessin muut jäännökset.

Tyypillisillä tuotteilla emäksisestä uutosvaiheesta saatua syötöstä tähän vaiheeseen on seuraavat analyysit:

Taulukko IIITulokset emäksisestä uutoksesta

<u>Komponentti</u>	<u>Suodos (g/l)</u>	<u>Jäännös %</u>	<u>Saanto (% metalli- määrästä syötössä^x)</u>
Zn	0.51	2.07	21.4
Cd	alle 1 ppm	0.56	0
Co	alle 1 ppm	0.26	0
Mn	alle 1 ppm	0.07	0
Cu	alle 60 ppm	70,4	alle 0.1
As	8.29	0.75	92.4
Na	28.0	0.32	99.0
SO ₄	7.16	0.42	95.0

x Jäännös happouutosvaiheesta plus lisätyt reagentit.

Monet muut emäksiset uutokset, joissa käytetään hieman erilaisia olosuhteita uuttavat myös enemmän kuin 90 % arseniikista.

Arseniikin poisto

Arseniikki poistetaan emäksisestä uutოსliuoksesta liukenemattomana kiinteänä aineena kohdassa 23. Puhdistettu liuos 26 on palautettavissa sinkkilaitokseen. Edullisessa suoritusmuodossa käytetään seuraavia olosuhteita. Suodos ²⁷ emäksisestä uutოსvaiheesta kuumennetaan lämpötilaan 75...80°C. Koska kupariarsenaatin muodostuminen ei ole täydellistä, jos kuparisulfaattia lisätään suoraan liuokseen, lisätään ensin riittävästi rikkihappoa saattamaan liuoksen pH arvoon noin 8. Sitten lisätään kuparisulfaattia; noin 60 naulaa $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ liuoksen vesitonnia kohden tarvitaan. Tarvittavan kuparisulfaatin määrä voi vaihdella riippuen liuoksen arsenikipitoisuudesta. Tuloksena liete pidetään noin kaksi tuntia. Pieni määrä kalkkia, tavallisesti noin 3 naulaa vesitonnia kohden lisätään sitten lopullisen pH:n saattamiseksi arvoon yli 4. Sitten liete suodatetaan. Tässä menetelmässä on arsenikin poisto tavallisesti yli 95 %. Suodos on palautettavissa sinkkilaitokseen. Jäännös, vaalean sininen nopeasti suodatettava kiinteä aine, on johdon 24 kautta palautettavissa käytettäväksi korvaamaan arseniikkitrioksidia ja kuparisulfaattia sinkkielektrolyytin ensimmäisessä puhdistamisvaiheessa. Tyypillisillä tuotteilla arsenikin poistovaiheesta saatuna syötöstä tähän vaiheeseen on seuraavat analyysit:

Taulukko IV

Tulokset arseniikin poistosta

<u>Komponentti</u>	<u>Suodos</u> <u>g/l</u>	<u>Jäännös</u>	<u>Saanto (% metalliä</u> <u>määrästä syötössä^x)</u>
Znα	0.12	1.30	75.0
Cd	1 ppm	10 ppm	-
Co	1 ppm	10 ppm	-
Mn	1 ppm	10 ppm	-
Cu	0.32	24.6	95.7
As	0.18	27.6	97.7
Na	25.9	4.33	4.54
Ca	0.5	2.33	56.0

x Liuos emäksisestä uutოსvaiheesta plus lisätyt reagentit.

Elektrolyyttinen puhdistus

Kupariarsenaattituotetta arseniikin poistovaiheesta 23 käytetään korvaamaan kuparisulfaattia ja arseniikkitrioksidia kuparin, koboltin ja nikkelin poistamisessa epäpuhtaasta sinkkielektrolyyttistä vaiheessa 12. Epäpuhtas sinkkielektrolyyttiliuos sisältää tyypillisesti 0,5...1,0 g/l kuparia, 20...30 osaa miljoonasta kobolttia ja 1...2 osaa miljoonasta nikkeliä. Elektrolyytin puhdistus suoritetaan seuraavasti: 1,5...2,5 g/l sinkkipölyä ja 0,25 g (kuiva)/l kupariarsenaattituotetta lisätään epäpuhtaaseen sinkkielektrolyyttiliuokseen lämpötilassa noin 80...90°C. Sen jälkeen lämpötila pidetään noin 90...95°C kunnes kobolttitaso liuoksessa on alle 0,1 ppm. Kun tämä kobolttitaso on saavutettu, asetellaan liuoksen pH likimain arvoon 4 ja sitten liete suodatetaan. Kokonaisreaktioaika on tavallisesti noin kaksi tuntia. Suodotetaan sinkkilaitokseen metallisen sinkin saamiseksi. Sementtikuparikakku-jäännös käsitellään esilläolevan keksinnön mukaisesti sen arseniikkipitoisuuden poistamiseksi ja uudelleenkierrättämiseksi samalla parantaen kuparikakun laatua.

Esimerkki 1

Tehtiin kuusi ajoa laitoksessa käyttäen esilläolevan keksinnön mukaista elektrolyyttistä puhdistusprosessia. Epäpuhdasta sinkkielektrolyyttiliuosta, pH noin 4 ja lämpötila noin 80...90°C, käsiteltiin 1,5 ...2,5 g/l:lla kupariarsenaattituotetta arseniikin poistovaiheesta. Lämpötila pidettiin noin 90...95°C kunnes liuoksen kobolttitaso oli alle 0,1 ppm. Tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon.

Taulukko V

Tulokset kupariarsenaattituotteen käytöstä

Koboltin poistossa epäpuhtaasta sinkkielektrolyytistäPanoskoko: 36,000 gallona

Ajo No	Koboltin alkuperäinen taso epäpuhtaassa syötössä	Lisätyn sinkkipölyn määrä	Lisätyn kupariarsenaattituotteen määrä (55 % kosteus)	Aika, joka tarvittiin kobolttitason alle 1 ppm saavuttamiseksi
1	16 ppm	550 <u>naulaa</u>	160 <u>naulaa</u>	85 min
2	17	650	160	110
3	19	650	160	90
4	19	650	172	41
5	19	650	172	80
6	19	650	172	115

Laboratorioproseduuri poikkeaa jonkin verran laitosproseduurista.

Haivaittiin että pienessä mittakaavassa (1 litra) reagenttivaatimukset ovat suuremmat ja puhdistamista on vaikeampi kontrolloida. Seuraava esimerkki kuvaa laboratorioproseduuria.

Esimerkki 2

Neljä yhden litran näytettä epäpuhdasta sinkkielektrolyyttiä, sisältäen 16 ppm Co, käsiteltiin kupariarsenaatilla ja sinkkipölyllä seuraavalla tavalla. Näytteet kuumennettiin lämpötilaan 90°C keittolaseissa; 1 g kuivaa jauhettua kupariarsenaattituotetta lisättiin kuhinkin keittolasiin yhdessä 2, 3, 4 ja 5 sinkkipölyn kanssa. Keittolaseja hämmennettiin 1 tunti ja liuosnäytteet poistettiin kustakin 10 min välein. Liuokset, jotka oli käsitelty 2 ja 3 g:lla sinkkipölyä, eivät saavuttaneet vaadittua kobolttitasoa alle 0,1 ppm. Niissä näytteissä, jotka oli käsitelty 4 ja 5 g:lla sinkkipölyä, kobolttitaso laski alle 0,1 ppm 20 minuutin kuluttua.

Arvellaan, että suorituskyky laitosmittakaavassa on tehokkaampi kuin laboratoriomittakaavassa siitä johtuen, että puhdistamiseen vaaditut pelkistysolosuhteet ovat helpommin ylläpidettävissä suuressa tankissa kuin 1 litran keittolasissa.

Kuten edellä esitetystä selityksestä voidaan havaita, esillä olevan keksinnön mukaisesti kupariarsenaattituotetta valmistetaan sementtikupari-kakkujäännöksestä ja tuote uudelleenkäytetään sinkkielektrolyysin puhdistuksessa. Tämän keksinnön aikaisempia menetelmiä paremmat ominaisuudet ovat:

1. Arseniikki kierrätetään uudelleen; sen vuoksi tarvitaan vain pienen arseniikkitrioksidivaraston valmistus; ja

2. Sementtikuparijäännöksen arvoa parannetaan huomattavasti käsittelyn aikana, lopullinen jäännös sisältää yli 70 % kuparia ja vähemmän kuin 1 % arseniikkia.

Kupariarsenaattituote otetaan sinkkilaitoksen sementtikuparijäännöksestä neljässä prosessivaiheessa, jotka ovat:

1. Happouutos, jossa noin 74 % sinkistä, 82 % kadmiumista ja 87 % koboltista uutetaan.

2. Koboltin poistovaihe, jossa koboltti saostetaan happouutossuodoksesta jättäen jäljelle sinkki/kadmium-liuoksen, joka on sopiva uudelleenkiertoon sinkkilaitokseen.

3. Kuuma ilmastettu emäksinen uutos, jossa yli 90 % arseniikista uutetaan happouutossuodoksesta.

4. Arseniikin poistovaihe, jossa arseniikki saostetaan kupariarsenaattina emäksisestä uutossuodoksesta, joka jälleen jättää liuoksen, joka on palautettavissa sinkkilaitokseen.

Esilläolevasta keksinnöstä odotettavissa oleviin hyötyihin kuuluu:

1. Vähennetty arseniikkitrioksidin kulutus puhdistusreagenttina.
2. Pienennetty riippuvuus ulkopuolisista arseniikkitrioksidilähteistä.
3. Parannetun kuparijäännöksen lisääntynyt arvo.

Vaikka edellä on kuvattu esilläolevan keksinnön yksi suoritusmuoto, on ymmärrettävä, että alan ammattimiehet voivat tehdä siihen tiettyjä muutoksia ja/tai lisäyksiä keksinnön puitteissa ja sen hengessä.

Patenttivaatimukset:

1. Sinkkimenetallin sähköllä tuottamismenetelmä, jossa kuparikadmium- ja kobolttipitoisuudet poistetaan epäpuhtaasta elektrolyytistä ennen elektrolyysiä ja jossa muodostetaan sementtikuparikakku jäännösosaksi, t u n n e t t u siitä, että menetelmään kuuluu:

(a) mainitun sementtikuparikakun happouuttaminen, mitä seuraa alkalilisääminen tarkoituksella uuttaa huomattavat määrät sinkkiä, kadmiumia ja kobolttia liuokseen ja saada aikaan kuparirikas jäännös;

(b) koboltin saostaminen vaiheen (a) uutoslouksesta;

(c) saostetun koboltin erottaminen liouksesta vaiheesta (b)

(d) vaiheen (a) kuparirikkaan jäännöksen emäksinen uttaminen arseeniikin uuttamiseksi siitä lioukseen ja kuparirikkaan sementtikuparikakkuuotteen aikaansaamiseksi;

(e) vaiheen (d) arseeniikkia sisältävän liouksen saattaminen reagoimaan kupariuolan kanssa muodostamaan kupariarsenaattijäännös ja jättämään sinkkiä sisältävä liuos;

(f) mainitun epäpuhtaan elektrolyytin käsittelyminen mainitulla kupariarsenaattijäännöksellä mainittujen saasteiden poistamiseksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että erotettu liuos vaiheesta (c) ja sinkkiä sisältävä liuos vaiheesta (e) uudelleenkierrätetään puhdistettuun elektrolyyttiin, joka saatetaan elektrolyysin vaikutuksen alaiseksi.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu happouutos toteutetaan rikkihapolla lämpötilassa noin 95°C noin kahden tunnin ajan neutraloimalla natriumhydroksidilla pH-arvoon noin 3,5...4,

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheeseen (b) kuuluu uutoslouksen lämmittäminen lämpötilaan noin 95°C, kiinteän kaliumpermanganaatin lisääminen, kunnes syvän purppuran värillä tulee osoitetuksi vähäinen liikamäärä, sen jälkeen natriumhydroksidin lisääminen liouksen pH-arvon asettelemiseksi noin 3,0...3,5 ja mainittujen olosuhteiden ylläpitäminen noin kaksi tuntia ja sitten koboltin poistaminen jäännöksenä.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheeseen (d) sisältyy natriumhydroksidin lisääminen, lämpötilan pitäminen noin 95°C:ssa ja seoksen ilmastaminen, noin kuusi tuntia, sitten arseeniikkirikkaan liouksen ja kuparirikkaan sementtikakun erottaminen.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheeseen (e) sisältyy mainitun arseniikkia sisältävän liuoksen lämmittäminen lämpötilaan noin $75...80^{\circ}\text{C}$, pH:n asetteleminen noin arvoon 8,0 rikkihapolla, kuparisulfaatin lisääminen, mitä seuraa kalkin lisääminen lopullisen pH:n saamiseksi yli 4,0 ja sitten kupariarsenaattijäännöksen erottaminen siitä.

7. Menetelmä arseniikin talteenottamiseksi sementtikuparikakusta, t u n n e t t u siitä, että menetelmään kuuluu seuraavat vaiheet:

- (a) uutetaan sementtikuparikakku kuumalla hapolla muodostamaan liete ja sen jälkeen neutraloidaan mainittu liete pH-arvoon noin 3,5...4,0;
- (b) jaetaan mainittu liete liuos- ja jäännösjakeisiin;
- (c) emäksisesti uutetaan jäännösjake vaiheesta (b) muodostamaan liete;
- (d) jaetaan liete vaiheesta (c) liuos- ja jäännösjakeisiin;
- (e) käsitellään liuosjake vaiheesta (d) arseniikin poistamiseksi kupariarsenaattina.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittuna happona on rikkihappo.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että neutralointi käsittää natriumhydroksidin lisäämisen.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuosjake vaiheesta (b) käsitellään koboltin poistamiseksi.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittuna käsittelynä on liuoksen käsitteleminen kaliumpermanganaatilla ja riittävällä määrällä natriumhydroksidia muodostamaan liete, jonka pH on noin 3,0...3,5 ja sen jälkeen mainittu liete jaetaan liuos- ja jäännösjakeisiin.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu liete pidetään noin 95°C lämpötilassa noin kaksi tuntia.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittuun emäksiseen uuttamiseen vaiheessa (c) kuuluu, että lisätään noin viisi % natriumhydroksidiliuosta mainittuun jäännökseen ja aikaansaadaan jatkuva ilmastaminen lietteen muodostamiseksi.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu liete pidetään noin 95°C lämpötilassa noin kuusi tuntia.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheeseen (e) kuuluu, että mainittua liuosta käsitellään rikkihapolla pH-arvoon noin 8,0 ja sen jälkeen lisätään kuparisulfaattia muodostamaan liukenematon kupariarsenaatti ja sen jälkeen erotetaan mainittu kupariarsenaatti litteestä.

16. Kupariarsenaattituote, t u n n e t t u siitä, että se on tuotettu vaatimuksen 15 mukaisella menetelmällä.

17. Ainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää suuren

määrän kupariarsenaattia, jonka yleinen kaava on $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ja saostuneita lisäaineita ionisoidussa tilassa, joiden painosuhte kokonaiskoostumuksesta on likimain seuraava:

Sinkki	1,3 %
kadmium	10 osaa miljoonasta
koboltti	10 osaa miljoonasta
mangaani	10 osaa miljoonasta
natrium	2,2 %
kalsium	4,3 %
sulfaatti	8,9 %

18. Menetelmä sinkkielektrolyytin puhdistamiseksi ennen sen elektrolyysiä metallisen sinkin sähköllä tuottamisessa, t u n n e t t u siitä, että mainittu elektrolyytti pidetään noin $90...95^\circ\text{C}$ lämpötilassa, lisätään sinkkipölyä noin 1,5...2,5 g/l ja kupariarsenaattia noin 0,25 g/l kunnes mainitun elektrolyytin kobolttitaso on alle 0,1 ppm ja asetellaan pH arvoon noin 4,0 poistaen kiinteät mainitusta elektrolyytistä.

19. Sinkkimetallin sähköllä tuottamismenetelmä, jossa kupari-, kadmium- ja kobolttisaasteet poistetaan epäpuhtaasta elektrolyytistä ennen elektrolyysiä, sisältäen sementtikuparikakkujäännösjakeen muodostamisen, t u n n e t t u siitä, että menetelmään kuuluu seuraavat vaiheet.

(a) happouutetaan mainittu sementtikuparikakku, mitä seuraa alkalilisääminen uuttamaan olennaiset määrät sinkkiä, kadmiumia ja kobolttia liuokseen ja muodostamaan kuparikirkas jäännös;

(b) saostetaan koboltti vaiheen (a) uutosliuoksesta lisäämällä kaliumpermanganaattia;

(c) erotetaan saostunut koboltti vaiheen (b) liuoksesta;

(d) emäksisesti uutetaan vaiheen (a) kuparirikas jäännös arseniikin uuttamiseksi siitä liuokseen ja tuotetaan kuparirikas sementtikuparikakkutuote

(e) saatetaan vaiheen (d) arseniikkia sisältävä liuos reagoimaan kupari-suolan kanssa muodostamaan kupariarsenaattijäännös ja jättämään sinkkiä sisältävä liuos;

(f) käsitellään mainittu epäpuhtas elektrolyytti mainitulla kupariarsenaattijäännöksellä mainittujen saasteiden poistamiseksi.

Patentkrav:

1. Förfarande för galvanisk utvinning av zinkmetall, varvid koppar, kadmium och kobolt föroreningar avlägsnas från den orena elektrolyten före elektrolysen, inklusive bildande av en cementkopparkakerest fraktion, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar

- a) utsättande av nämnda cementkopparkaka för sur lakning, varefter alkali tillsätts för extraherande av väsentliga mängder zink, kadmium och kobolt i lösning och för tillhandahållande av en kopparanrikad rest
- b) utfällande av kobolt från extraktionslösningen från steg a);
- c) separerande av utfälld kobolt från lösningen från steg b);
- d) utsättande av nämnda kopparanrikade rest från steg (a) för kaustiklakning för extraherande av arsenik i lösning från denna och för tillhandahållande av en kopparanrikad cementkopparkakeprodukt;
- e) reagerande av den arsenikhaltiga lösningen från steg (d) med ett kopparsalt för bildande av en koppararsenatrest och kvarlämnande av en zinkhaltig lösning;
- f) behandlande av nämnda orena elektrolyt med nämnda koppararsenatrest för avlägsnande av nämnda orenheter.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man återcirkulerar den separerade lösningen från steg (c) och den zinkhaltiga lösningen från steg(e) till den renade elektrolyten som skall utsättas för elektrolys.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda syralakning utföres med svavelsyra vid ca. 95°C under ca 2 timmar, varefter neutraliseras med natriumhydroxid till ett pH från ca 3,5 till 4,0.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att steg (b) inkluderar uppvärmande av nämnda extraktionslösning till ca. 95°C, tillsättande fast kaliumpermangant tills ett överskott indikeras av en djup purpurfärg, tillsättande av natriumhydroxid för justernade av pH av lösningen till ca. 3,0-3,5, upprätthållande av dessa dessa förhållanden ca. två timmar, och sedan avlägsnande av kobolt som rest.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att steg (d) inkluderar tillsättande av natriumhydroxid,

upprätthållande av temperaturen vid ca. 95°C , och luftande av blandningen under ca. 6 timmar, sedan separerande av en arsenikrik lösning och ett kopparanrikat cement som inkluderar en kopparkakeprodukt.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att steg (c) inkluderar uppvärmning av nämnda arsenikhaltiga lösning till ca. $75-80^{\circ}\text{C}$, justerande av pH till ca. 8.0 med svavelsyra, tillsättande av kopparsulfat följt av tillsättande av bränd kalk för uppnående av ett slutligt pH över ca. 4.0 och sedan separerande av koppararsenatresten.

7. Förfarande för utvinnande av arsenik från cementkopparkaka, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar

- a) lakande av cementkopparkaka med varm syra för bildande av en uppslamning och därefter neutraliserande av nämnda uppslamning till ett pH av ca. 3,5 - 4,0;
- b) delande av nämnda uppslamning i dess lösnings- och restfraktioner;
- c) kaustik lakande av restfraktionen från steg b) för bildande av en uppslamning;
- d) delande av uppslamningen från steg c) i dess lösnings- och restfraktioner;
- e) behandlande av lösningsfraktionen från steg (d) för avlägsnande av arsenik som koppararsenat.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att syran omfattar svavelsyra.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att neutraliserandet omfattar tillsättande av natriumhydroxid.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda lösningsfraktion från steg (b) behandlas för avlägsnande av kobolt.

11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda behandling omfattar behandlande av nämnda lösning med kaliumpermangant och tillräckligt med natriumhydroxid för bildande av en uppslamning vid ett pH av ca. 3,0-3,5 och därefter delande av nämnda uppslamning i dess lösnings- och restfraktioner.

12. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda uppslamning hålls vid en temperatur av ca. 95° under ca. två timmar.

13. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda kautikladdning i steg (c) omfattar tillsättande av ca. fem procentig natriumhydroxidlösning till nämnda rest och tillhållande av kontinuerlig lufning för bildande av en uppslamning.

14. Förfarande enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t

därav, att steg (e) omfattar behandlande av nämnda lösning med svavelsyra till ett pH av ca. 8,0 och därefter tillsättande av kopparsulfat för bildande av olösligt koppararsenat, varefter nämnda koppararsenat separeras från nämnda uppslamning.

15. Förfarande enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda uppslamning hålls vid en temperatur av ca 95°C under ca. sex timmar.

16. Produkten koppararsenat, k ä n n e t e c k n a d därav, att den framställts medelst förfarandet enligt patentkravet 15.

17. Materialkomposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar en större del koppararsenat med den kemiska formeln $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ och inkluderar ytterligare utfällda material i joniserat tillstånd, varvid den vid analys per vikt av totala kompositionen ungefär innehåller

Zink	1,3%
Kadmium	10 ppm
Kobolt	10 ppm
Mangan	10 ppm
Natrium	2,2%
Kalcium	4,3%
Sulfat	8,9%

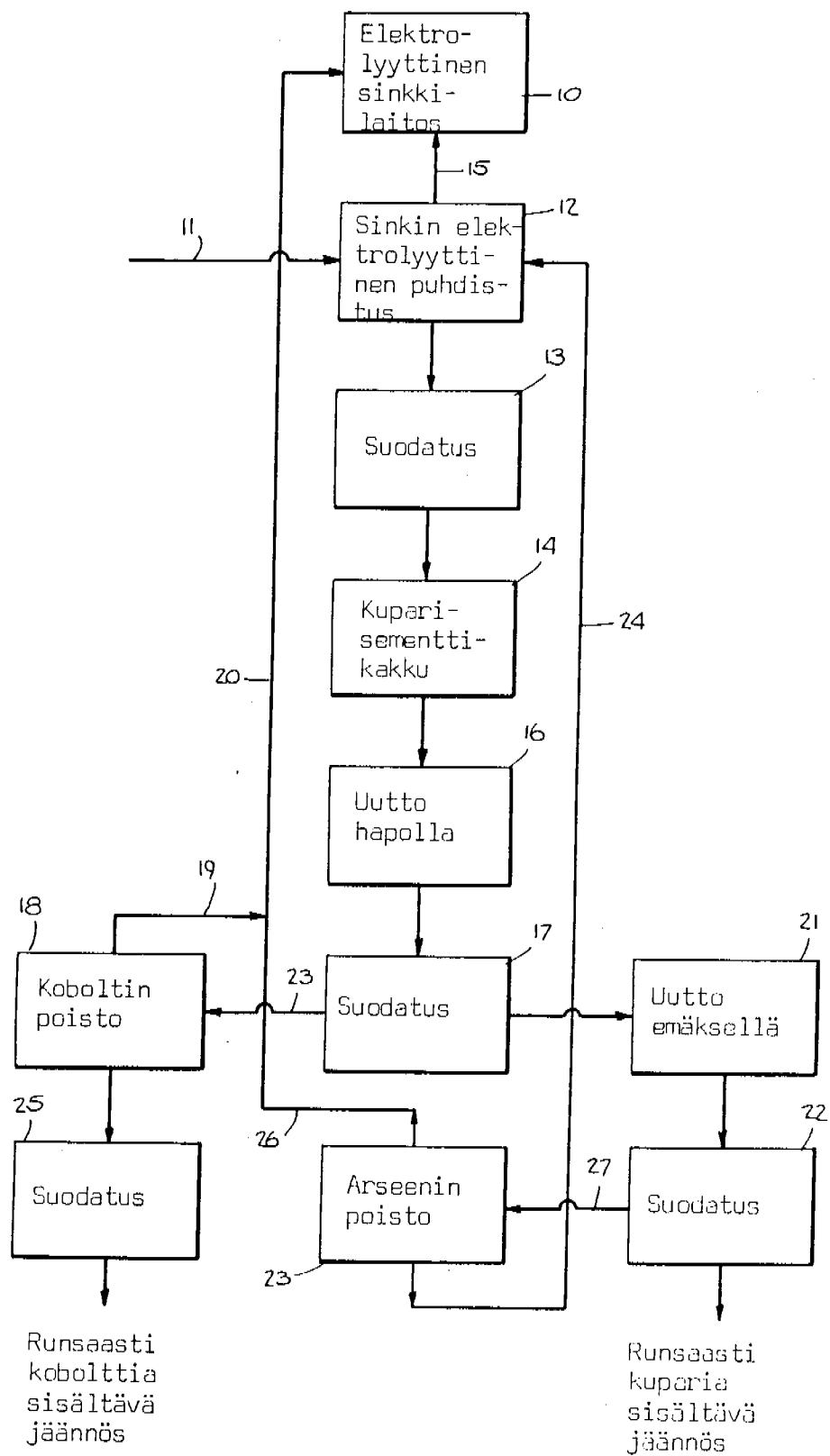
18. Förfarande för renande av zinkelektrolyt före elektrolys av densamma vid galvanisk utvinnig av metallisk zink, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda elektrolyt hålls vid en temperatur av ca 90-95°C tillsättande av zinkdamm i en mängd av ca. 1,5 - 2,5 gram per liter och koppararsenat i en mängd av 0,25 gram per liter tills koboltnivån i nämnda elektrolyt understiger 0,1 ppm, och att pH-värdet inställs vid ca. 4,0 och fast material avlägsnas från nämnda elektrolyt,

19. Förfarande för galvaniskt utvinnande av zinkmetall, varvid koppar, kadmium och kobolt orenheter avlägsnas från den rena elektrolyten före elektrolysen, inklusive bildande av en cementkopparkakerestfraktion, k ä n n e t e c k n a t därav, att

- utsätter nämnda cementkopparkaka för syralakning, varefter alkali tillsätts för extraherande av väsentligt mängder zink, kadmium och kobolt i lösning och för tillhandahållande av en kopparanrikad rest;
- utfällande av kobolt från extraktionslösningen från steg (a) genom tillsättande av kaliumpermanganat;
- separerande av den utfällda kobolten från lösningen från steg (b);
- utsättande av nämnda kopparanrikade rest från steg (a) för kaustik lakning för extraherande av arsenik i lösning och för tillhandahållande av en kopparanrikad cementkopparkakeprodukt;

e) reagerande av den arsenikhaltiga lösningen från steg (d) med ett kopparsalt för bildande av en koppararsenatrest och kvarlämnande av en zinkhaltig lösning;

f) behandlande av nämnda orena elektrolyt med nämnda koppararsenatrest för avlägsnande av nämnda orenheter.



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

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

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

Suomi - Finland 7 43124 (C22523/04)
~~Iso-Britannia - Storbritannien~~ 52595 (C25 C'00)
 Norja - Norge (KAS. US. 3.979.266)
 Ranska - Frankrike _____
 Ruotsi - Sverige _____
 Saksa - BRD - Tyskland _____
 Sveitsi - Schweiz _____
 Tanska - Danmark _____
 USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

KIRK-OTHMER: ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL
TECHNOLOGY, VOL 6, NEW YORK 1967, p. 269

17.8.80

Allekirjoitus

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