

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 803406 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentsökan - Patent application **803406**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C22B 23/04 (2006.01)

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **30.10.1980**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **30.10.1980**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **01.05.1981**

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

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

31.10.1979 US 89,837

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •UOP Inc., Ten UOP Plaza Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Ill. 60016, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Bradbury, James Allen, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Um, Richard Tae-sung, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Arvometallien talteenottomenetelmä.

Återvinning av värdemetaller.

Arvometallien talteenottomenetelmä

Arvometalleja sisältävien materiaalien käsittelyssä voidaan käyttää pääasiallisesti kahta uuttamismenetelmää, nimittäin pyrometallurgiaa ja hydrometallurgiaa. Edellisessä menetelmässä kuumennetaan metallia sisältävää materiaalia kuten malmia, kuonaa, metalliromua jne. sopivien aineiden kuten pelkistävien, sulatusta edistävien, sulfideja muodostavien, klorideja muodostavien ja/tai oksidoivien aineiden jne. kanssa, tavallisesti seoksen sulamispisteeseen saakka. Tässä lämpötilassa tapahtuu tavallisesti arvometallien irtautuminen hylkykivistä tai jättemateriaaleista. Sen jälkeen on arvometallit erotettava kuonasta tai jättemateriaalista sellaisessa lämpötilassa, jossa molemmat ovat sulassa tilassa. Arvometallia sisältävä faasi valetaan sitten sopivaan muotoon käyttöä varten tai edelleen jalostettavaksi, mikä kulloinkin soveltuu kyseessä olevaan systeemiin. Tässä tekniikassa käytettävät hyvin korkeat lämpötilat saadaan aikaan sähköuuneilla, puhalluskuilu-uuneilla, lieskauuneilla jne. Kupari-, nikkeli- ja rautametallien tavallisesti vaativat lämpötilat ovat suuruusluokkaa 1000-2000°C. Tämän menetelmän etuna on se, että arvometallien talteenotetut määrät ovat tyypillisesti melko suuria.

Hydrometallurginen menetelmä eroaa pyrometallurgisesta pääasiallisesti siinä, että vaikka metallia sisältävää materiaalia kuten malmia, kuonaa, metalliromua jne. saatetaan kuumentaa sellaisten aineiden kuten pelkistävien, oksidoivien tai sulfideja ja klorideja muodostavien aineiden kanssa, menetelmään kuuluvana osana, ovat käytettävät lämpötilat tavallisesti paljon alempia kuin tavallisessa pyrometallurgisessa menetelmässä. Nämä lämpötilat saattavat tyypillisesti olla 260 - noin 1040°C,

mitkä lämpötilat ovat tavallisesti paljon metallia sisältävien materiaalien sulamispisteen alapuolella.

Tämän vaiheen jälkeen pannaan käsitelty metallia sisältävä materiaali kontaktiin jonkin sopivan vesiliuoksen kanssa, jolla arvometalleja voidaan uuttaa liuottamalla. Sen jälkeen metalli otetaan liuoksesta saostamalla, uuttamalla liuottimen avulla, haihduttamalla liuotin pois jne. Saatua metallia sisältävää jäännöstä käsitellään sitten sopivasti metallin lisäjalostamista varten. Lämpötilaolosuhteet ovat tavallisesti paljon alemmat kuin pyrometallurgiassa, mutta havaitaan usein että arvometallien talteenottotulos on myös huonompi kuin pyrometallurgisessa menetelmässä.

Näin on laita nimenomaan eräässä tapauksessa, nimittäin nikkelin uuttamisessa lateriitti-nikkelimalmeista. Pyrometallurgiset menetelmät vaihtelevat sähköuunien käytöstä, jossa malmi sulatetaan välittömästi, ferronikkelin valmistukseen samantapaisella tekniikalla, jossa käytetään puhalluskuilu-uunia ja jossa saadaan rauta-nikkeli-sulfidi-ensisulatetta. Nikkelin uuttamistulos malmista tätä menetelmää käyttäen on suurempi kuin 90 %.

Useista kaupallisista tämän tyyppisen malmin hydrometallurgisista käsittelymenetelmistä käytetään tavallisesti limoniittimalmin tai voimakkaasti serpentiiniytyneen malmin, kuten Kuubalaisen, Nicarossa esiintyvän, käsittelyyn pasutusta moniarinaisessa uunissa, jossa malmiin johdetaan vastavirtaan pelkistävää kaasua kuten generaattori-kaasua. Lämpötilat tässä tapauksessa ovat noin 485 - noin 735°C. Pasutusvaiheen jälkeen malmi jäähdytetään ilmatomassa tilassa, sekoitetaan sitten ammoniakkia sisältävään ammoniumkarbonaattiliuokseen ja sekoitetaan voimakkaasti ja johdetaan ilmaa. Tämän tuloksena nikkeli, kupari ja koboltti liukenevat ja ne erotetaan malmin

massasta. Tätä liuosta käsitellään sitten höyryllä, haihdutetaan ammoniakki pois ja saostetaan nikkelikarbonaatti. Tätä ainetta käsitellään sitten edelleen, niin että saadaan nikkeli sopivaan muotoon käyttöä varten. Verrattuna pyrometallurgiseen menetelmään ovat tätä menetelmää käyttäen saadut uuttamistulokset olleet kuitenkin vain noin 70-80 %.

Useissa US-patenteissa on tehty selkoa samanlaisista menetelmistä kuin mitä edellä on selostettu. Näitä patenteja ovat mm. US-patentit 3 845 189, 3 772 423, 3 772 424 ja 3 661 564. Näissä patenteissa selostetaan hydrometallurgista menetelmää, jossa käytetään lisäaineita kuten kloorivedyn ja bromivedyn liuoksia, kaasumaisia rikkiyhdisteitä kuten rikkivetyä, rikkidioksidia jne. samoin kuin alkuainerikkiä, joita käytetään metallia sisältävän lähteen käsittelyyn.

Useissa muissa hydrometallurgisissa menetelmissä käytetään pasutusvaihetta kloridien tai sulfaattien kanssa jossa-kin muussa kuin pelkistävässä atmosfäärissä ja siten, että muodostuu liukenevia metallisuoloja, ja pasutettua malmia liuennetaan jollakin sopivalla liuottimella kuten laimentulla rikkihapolla. Vaihtoehtoisesti voidaan joissakin tapauksissa malmia liuentaa suoraan kuten esimerkiksi rikkihappoliuoksella, mutta tämä on käytännöllistä vain silloin kun malmin magnesiumipitoisuus on alhainen.

Nyttemmin on tullut yhä tärkeämmäksi ottaa talteen kaikki eri metallit, joita on metallia sisältävissä lähteissä kuten malmeissa. Vaikka edellä ilmoitetut patentit koskivat pääasiassa nikkelin talteenottoa, on tullut yhä tärkeämmäksi, että metalleja, kuten kobolttia otetaan talteen metallia sisältävistä lähteistä, esimerkiksi lateriittimalmeista, johtuen siitä syystä, että koboltin käyttö on tullut tärkeämmäksi kemiallisessa teollisuudessa samoin

kuin muissa teollisuuksissa, esimerkiksi metallin valmistuksessa, keraamisissa esineissä jne. Koboltin tärkein käyttötapa on metalliseoksissa, erikoisesti koboltititeräksessä, kesto-supermagneeteissa sekä kobolttikromi työkaluteräksessä suurissa nopeuksissa. Koboltti-seoksia käytetään myös korkeita lämpötiloja vastaavissa kohteissa kuten suihkumoottoreissa. Kuten jäljessä tulleen esittämään yksityiskohtaisemmin on nyttemmin havaittu, että kobolttia voidaan ottaa talteen tuottavammin muiden metallien kuten nikkelin hydrometallurgisen talteenotton yhteydessä, kun käytetään kiinteitä adsorboivia aineita, joita on esikäsitelty ennen niiden käyttöä tähän tarkoitukseen.

Tämä keksintö koskee parannusta menetelmään, jonka avulla voidaan uuttaa arvometalleja metallia sisältävistä lähteistä. Tarkemmin sanottuna keksintö koskee parannusta hydrometallurgiseen menetelmään, jonka avulla voidaan ottaa talteen arvometalleja metallia sisältävistä lähteistä, siten että metallilähteitä liuennetaan käyttäen liuentamisaineena ammoniakkia sisältävää ammoniumsuolaliuosta. Esimerkiksi eräässä liuentamistyyppissä, jota voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamiseen, käsitellään metallia sisältävää lähdettä, jota on kuumennettu pelkistävässä atmosfäärissä sen jälkeen kun sitä on käsitelty ainakin yhden lisäaineen kanssa, joka lisäaine parantaa pelkistävän pasutuksen tehokkuutta, ja haluttujen arvometallien talteenotto paranee tällöin. Pelkistävää pasutusta seuraa sen jälkeen pelkistetyn metallilähteen paneminen kontaktiin mainitun ammoniakkia sisältävän ammoniumsuolaliuoksen kanssa.

Kuten edellä on selostettu, tulee arvometallien hydrometallurginen uuttaminen kannattavammaksi, kun metallia sisältävän lähteen pelkistävä pasutus suoritetaan lisäaineiden kanssa, joita ovat lisätyt halogenidit, lisätty kiinteä rikki, lisätyt rikkiä sisältävät yhdisteet tai niiden yhdistelmät. Tarkkaa syytä, minkä ansiosta saadaan

parempia tuloksia, tai mekanismeja mikä niihin johtaa, ei tiedetä mutta tarjolla on useita selityksiä, joihin ei kuitenkaan tässä rajoituta. Eräs selitys on se, että lisäaineet saattavat vaikuttaa pelkistävästi tai helpottaa kombinoituneen metallin pelkistymistä tai muuten auttaa metallin vapautumista, jolloin se voidaan uuttaa helposti. Toinen selitys on se, että lisäaineiden kombinointi saattaa aiheuttaa tai helpottaa metallien pelkistymistä rautametalliseoksessa ja muuttaa metallit tällöin helposti uutettavaan muotoon. Vielä yksi selitys on se, että lisäaineiden kombinointi saattaa vaikuttaa estävästi metallin uudelleenkombinoitumiseen sellaiseen muotoon, jossa se on vaikeammin uutettavissa.

Tiedetään, että eri malmit suhteutuvat eri tavoin erilaisiin lisäaineisiin ja että joillakin malmeilla saadaan aikaan suurempi parannus arvometallien talteenotossa, kun pasutus tapahtuu kontaktissa seoksen kanssa, jossa on lisättyä kaasumaista rikkiyhdistettä ja lisättyä rikkiä tai kontaktissa lisätyn kaasumaisen rikkiyhdisteen ja lisättyjen halogenidien kanssa tai kun pasutus tapahtuu kontaktissa kaikkien näiden kolmen lisäaineen kanssa. Tiedetään myös, että jotkut lisätyt kaasumaiset rikkiyhdisteet suhtautuvat eri tavoin tässä systeemissä kuin muut lisätyt kaasumaiset rikkiyhdisteet. Sen vuoksi valitaan spesifinen lisätty kaasumainen rikkiyhdiste ja lisätty rikki ja/tai lisätty halogenidi ottaen huomioon kulloinkin käsiteltävä malmi.

Kyseessä olevan keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää arvometallien talteenottoon malmikuonasta, metalliromusta tai muista metallia sisältävistä lähteistä. Esimerkkeinä arvometalleista, joiden talteenottoa voidaan parantaa, ovat nikkeli, koboltti, kupari, mangaani, kadmium, sinkki, platinaryhmän metallit tai muut metallit, jotka liukenevat ammoniakkiliuoksiin, mutta ei välttämättä samanlaisin tuloksin.

Kyseessä olevan keksinnön lisäetuna on se, että käsittely voidaan suorittaa käyttäen konventionaalista laitteistoa ja käyttää hyvin paljon samoja konventionaalisia käsittelyvaiheita kuin tähänastisissa menetelmissä. Sen vuoksi metallilähdettä kuten malmia, esimerkiksi lateriitti-nikkelimalmia, valmistetaan sopivalla tavalla käsittelyä varten, esimerkiksi lohkomalla tai jauhamalla hienoksi konventionaalisella tavalla. Hiukkasten koko voi olla välillä noin 4 mesh - noin 500 mesh tai vielä pienempi ja etupäässä välillä noin 48 mesh - noin 200 mesh. Sen jälkeen hiukkaset kuivataan edullisesti konventionaalisella tavalla, jotta kosteuspiitoisuus pienenesi tavannukaisesta noin 25-50 %:sta noin 3-10 %:iin tai alemmaksi. Kuivaaminen suoritetaan tavallisesti pyörivässä kuivaus-uunissa tavannukaisissa lämpötiloissa.

Lisättyä rikkiyhdistettä käytetään tarkoitukseen riittävä määrä ja sen konsentraatio voi olla välillä noin 0,01 - noin 10 % ja etupäässä noin 0,1 - noin 5 % malmin painosta. Kyseessä olevassa keksinnössä voidaan käyttää mitä tahansa sopivaa kaasumaista rikkiyhdistettä. Suosittuja kaasumaisia rikkiyhdisteitä ovat rikkivety, rikki-dioksidi, rikkitrioksidi, karbonyylisulfidi, hiilimonosulfidi, rikkihiili jne. Helpon käyttötapansa ansiosta on lisätty rikkiyhdiste mieluimmin tavallisesti kaasumuodossa. Kiinteä rikki voi olla, mikäli halutaan, esimerkiksi jauheena, granuloina, pikku pallosina jne. Rikkiä käytetään yleisesti noin 0,01 - noin 5 % ja etupäässä noin 0,15 - noin 3 % malmin painosta. Kun lisäaineena on halogeenivetyä, käytetään halogeenivetyä noin 0,01 - noin 10 % ja etupäässä noin 0,1 - noin 5 % malmin painosta. Mitä tahansa halogeenivetykaasua voidaan käyttää, mutta mieluimmin kloorivetyä tai bromivetyä; ei kuitenkaan poistuta keksinnön suojapiiristä, vaikka käytettäisiin jodivetyä tai fluorivetyä, mutta tulokset eivät ole tällöin mahdollisesti yhtä hyviä. Eräässä toisessa toteutusmuodossa voidaan käyttää halogeenivedyn esiastetta ja sellaiseksi

voidaan valita vapaa halogeeni, kloori, bromi, jodi, fluori tai jokin muu sopiva yhdiste, kuten metallihalogenidi, boorihalogenidi, hiilen halogeeniyhdiste, fosforihalogenidi, silikonihalogenidi jne.

Parhaana pidetyssä toteutusmuodossa ovat lisäaineet kaasun muodossa sen vuoksi, että voidaan käyttää kuivaa systeemiä arvometallien hydrometallurgisessa talteenotossa. Kuivan systeemin käytössä on useita etuja märkäsysteemiin nähden. Märkäsysteemissä käytetään esimerkiksi kalliimpia ja suurempia kustannuksia vaativia laitteita, ja se tuo mukanaan myös korkeammat käyttökustannukset kuten polttoainekulut. Märkäsysteemissä on lisättävä riittävä määrä lämpöä poistamaan kosteus, jota on systeemissä. Kuiva systeemi ei ole luonteeltaan syövyttävä vastakohtana mahdollisille korroosioprobleemeille, joita saattaa nousta, kun käytetään märkiä happeja lisäaineina menetelmässä. Muina etuina, joita saadaan käytettäessä kuivaa systeemiä menetelmässä, on mahdollisuus ottaa talteen prosentuaalisesti enemmän lisäaineita uudelleen käytettäväksi kuin on mahdollista käytettäessä märkäsysteemiä. Lisäksi on vielä yksi etu, nimittäin se, että voidaan ottaa talteen enemmän arvometalleja halutun metallin tehokkaamman uuttamisen ansiosta metallia sisältävästä lähteestä.

Tämän keksinnön kohteena on sen vuoksi saada aikaan parannettu menetelmä, jonka avulla voidaan ottaa talteen arvometalleja metallia sisältävästä lähteestä.

Tämän keksinnön lisäkohteena on parannus menetelmään, jonka ansiosta voidaan tehostaa arvometallien talteenottoa metallia sisältävästä lähteestä siten, että käytetään kiinteää adsorboivaa ainetta, jota on esikäsitelty ennen sen käyttöä.

Tämän keksinnön eräs aspekti on hydrometallurginen menetelmä arvometallien talteenottamiseksi metallia sisältävästä lähteestä siten, että tätä lähdettä uutetaan ammoniakkipitoisella ammoniumsuolaliuoksella ja sen jälkeen mainittu liuos pannaan kontaktiin kiinteän adsorboivan aineen kanssa, jota on esikäsitelty hapon kanssa, niin että se adsorboi selektiivisesti liuenneita metallioneja ja otetaan talteen haluttu arvometalli.

Tämän keksinnön spesifinen toteutusmuoto on arvometallien talteenottomenetelmä metallia sisältävästä lähteestä siten, että metallia sisältävään lähteeseen kuten lateriittimalmiin kohdistetaan pelkistävä pasutus sopivassa pelkistävässä atmosfäärissä lämpötilavälillä noin 500 - noin 1000°C, kontaktissa kloorivedyn kanssa, jäähdytetään pelkistetty metallia sisältävä lähde, liuotetaan jäähdytetty lähde ammoniakkia sisältävään ammoniumkarbonaattiliuokseen, uutetaan nikkeli ja kupari liuottimen avulla, lisätään siihen ligniittiä, jota on esikäsitelty rikkihapolla, jotta koboltti-ionit adsorboituisivat mainittuun ligniittiin, erotetaan ligniitti liuentamisliuoksesta ja otetaan talteen halutut koboltti-ionit polttamalla mainittu ligniitti.

Muut kohteet ja toteutusmuodot tulevat esiin seuraavassa tämän keksinnön yksityiskohtaisemmassa selostuksessa.

Kuten edellä on esitetty, kyseessä oleva keksintö koskee parannusta arvometallien talteenottomenetelmään. Valaisevana esimerkkinä metallilähteestä, joka joutuu kyseessä olevan keksinnön mukaiseen talteenottoprosessiin, on syötettävä raaka-aine, joka on jotakin malmia kuten lateriittimalmia, ja sitä jauhetaan tai rouhitaan haluttuun hiukkaskokoon, ja mainittu jauhinlaite on kuulamyllly tai mitä tahansa tyyppiä oleva rouhinta- tai jauhatuslaite, joka on tekniikassa tunnettu. Eräässä toteutusmuodossa syötettävää raaka-ainetta voidaan sitten käsitellä vähin-

täin yhden lisäaineen kanssa, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat halogeenivedyt, alkuainerikki, rikkiä sisältävät yhdisteet ja niiden seokset. Rikkiä sisältävä yhdiste voi olla kaasumainen rikkiyhdiste kuten rikkidioksidi tai rikkivety, joita käytetään sellainen määrä, että konsentraatio on riittävä siihen tarkoitukseen, esimerkiksi välillä noin 0,01 - noin 10 % ja etupäässä noin 0,1 - noin 5 % syötettävän raaka-aineen painosta. Helpon käyttötavan vuoksi on rikkiä sisältävä yhdiste edullisesti kaasun muodossa. Eräässä toisessa toteutusmuodossa se kuitenkin voi olla tavallisesti nestettä ja se höyrystetään ennen käyttöä tai sen annetaan höyrystyä pelkistyalueella vallitsevissa olosuhteissa. Rikkiä sisältävä yhdiste voi olla hiilivetysulfidi, joita ovat esimerkiksi metyyliimerkaptaani, etyyliimerkaptaani, propyyliimerkaptaani, butyyliimerkaptaani, pentyyliimerkaptaani, heksyyliimerkaptaani jne., mutta tavallisesti se ei sisällä enempää kuin noin 20 hiiliatomia molekyyliä kohti. Toinen lisäaine on alkuainerikkiä. Kun tätä lisäainetta käytetään, voi alkuainerikki olla kiinteässä muodossa kuten pulverina, jauheena, granuloina, pikku palloina jne. tai sulatteena tai muuten nesteytettynä rikkinä tai rikkihöyrynä. Alkuainerikkiä käytetään tavallisesti konsentraatiossa, joka on noin 0,01 - noin 5 %, ja etupäässä noin 0,15 - noin 3 % malmin painosta. Mikäli halutaan, voidaan kaasumaista rikkiyhdistettä tai alkuainerikkiä käyttää yhdessä lisätyn halogeenivedyn kanssa. Samoin kuin rikkiä sisältävän yhdisteen tapauksessa käytetään halogeenivetyä konsentraatiossa noin 0,01 - noin 10 % ja etupäässä noin 0,1 - noin 5 % malmin painosta. Voidaan käyttää mitä tahansa halogeenivetykaasua ja mieluummin kloorivetyä tai bromivetyä, mutta jodivetyä tai fluorivetyä voidaan myös käyttää, tosin ei yhtä hyvin tuloksin. Mikäli halutaan, voidaan käyttää halogeenivedyn esiastetta ja se voidaan valita vapaista halogeeneista, kuten kloori, bromi, jodi tai fluori

tai sopivista yhdisteistä kuten boorihalogenidit, hiilen halogeeniyhdisteet, fosforihalogenidit, silikonihalogenidit jne., tai vielä eräässä toteutusmuodossa voi halogeenivedyn esiasteena olla hiilivetyhalogenidi, joka ei mieluummin sisällä enempää kuin 20 hiiliatomia molekyyliä kohti. Rikkiyhdisteet ja lisättävä halogeenivety voidaan panna kukin erikseen pelkistävälle alueelle, tai ne voidaan lisätä siihen seoksen muodossa. Eräässä menetelmässä annetaan pelkistävien kaasujen kuplia sopivan halogeenivetyliuoksen läpi ja sen jälkeen lisätään kaasumaista rikki-dioksidia, rikkivetyä tai muuta kaasumaista rikkiyhdistettä siihen ja pelkistävät kaasut, jotka sisältävät molempia lisäaineita, panostetaan pelkistävälle alueelle. Siis voidaan käyttää mitä tahansa sopivaa menetelmää näiden komponenttien lisäämiseksi ja lisäämistapa voidaan valita siten, että se sopii kulloinkin käytettävän systeemin järjestykseen. Kun käytetään alkuaainerikkiä, voidaan rikki sekoittaa syötettävään raaka-aineeseen korkeammassa lämpötilassa, edullisimmin välillä noin 260 - noin 450°C ja rikin sekoittaminen tapahtuu edullisesti korkeassa lämpötilassa silloin kun hiukkaset on vedetty pois kuivausvaiheesta, johon syötettävä raaka-aine joutuu, sen jälkeen kun se on jauhettu haluttuun hiukkaskokoon ja ennen kuin se on pasutettu pelkistävästi.

Syötettävä raaka-aine joutuu sitten pelkistävään pasutukseen, ja malmin kemiallinen pelkistys suoritetaan sopivassa pelkistävässä atmosfäärissä, jollaista tavallisesti käytetään konventionaalisissa menetelmissä. Voidaan käyttää mitä tahansa sopivaa pelkistävien kaasujen seosta, etupäässä kuitenkin vedyn, hiilimonoksidin, hiilidioksidin ja vesihöyryn seosta. Kaasuseos voi olla peräisin mistä tahansa sopivasta lähteestä, kuten generaattorikaasua, kaupungin kaasua polttamalla syntyneitä kaasuja, tai öljyä, hiiltä jne. polttamalla muodostuneita kaasuja, joista

valitaan sopiva seos aikaansaamaan haluttu pelkistys. Eräs esimerkkikaasu voi olla kokoomukseltaan seuraava: suhde $\text{CO}:\text{CO}_2$ on välillä noin $0,1:1-10:1$, suhde $\text{CO}:\text{H}_2$ on noin $0,1:1-10:1$ ja suhde $\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$ -höyry on noin $0,1:1-10:1$; kaikki suhteet ovat tilavuussuhteita. Eräässä toteutusmuodossa on edullista pitää yllä kaasuseosta edellä ilmoitetuissa suhteissa, koska yhden tai useamman kaasuseoksen komponentin ylimääräisellä konsentraatiolla voi olla epäedullisia vaikutuksia, kuten esimerkiksi epätäydellinen metalliyhdisteen pelkistyminen, kaasun ylimääräinen adsorboituminen malmin hiukkasiin jne. Kaasuseos voi luonnollisesti sisältää myös muita komponentteja, esimerkiksi typpeä, jos se on edullista. Eräs toinen esimerkkikaasu sisältää vetyä, typpeä ja vesihöyryä. Vielä eräässä kaasuseoksessa saattaa olla luonnonkaasua tai siinä voidaan käyttää hiilimonoksidia.

Metalliyhdisteiden pelkistäminen vapaaksi metalliksi suoritetaan lämpötilavälillä noin $500 - \text{noin } 1000^\circ\text{C}$ ja etupäässä välillä noin $650 - \text{noin } 900^\circ\text{C}$. Tämän pelkistämässä käytettävän lämpötilan ansiosta vältetään ne epäedulliset seikat, joita liittyy olennaisesti aikaisemman tekniikan mukaisiin korkeassa lämpötilassa tapahtuviin pelkistysprosesseihin ja samalla se on riittävän korkea, niin että kaikki liukenevat metallisuolat, kuten läsnä olevat metallikloridit, hajoavat. Pelkistys suoritetaan myös suhteellisen lyhyen ajan kuluessa, mikä merkitsee lisäetua kyseessä olevan keksinnön mukaisessa uudessa menetelmässä.

Eräässä toisessa menetelmän toteutusmuodossa käytetään vaihtoehtoista menetelmää lisäaineiden lisäämisessä syötettävään raaka-aineeseen siten, että pelkistävältä alueelta ulospäästettävät poistokaasut, jotka sisältävät lisäaineita halogenidien, halogeenien, rikkidioksidin tai rikkivedyn muodossa, johdetaan kaasujen esipesualueen

läpi, jossa ne esipestään kontaktissa pesumateriaalin kanssa, joka on tuoretta syötettävää raaka-ainetta, mikä on jauhettua metallia sisältävää lähdettä. Poistokaasu esipestään kuivalla menetelmällä lämpötilavälillä noin 100 - noin 500°C ja etupäässä välillä noin 150 - noin 400°C. Tuoreen syötettävän raaka-aineen ja poistokaasujen seos esipesun jälkeen johdetaan pölyn kerääjälaitteeseen, jossa erotetaan puhtaat poistokaasut, jotka eivät sisällä mitään lisääaineita, koska lisääaineet ovat adsorboituneet tai kulkeutuneet syötettävän raaka-aineen mukana. Tuore syötettävä raaka-aine, joka sisältää haihtuvia lisäaineita joko kiinnittyneenä tai kloridiksi muodostuneena, adsorboituneena, kondensoituneena, neutraloituneena jne., poistetaan myös pölyn kerääjälaitteesta ja kuljetetaan pelkistävälle alueelle. Mikäli halutaan, voidaan vielä lisätä tuoretta raaka-ainetta, joka sekoitetaan käsiteltyyn raaka-aineeseen ennen pelkistävälle alueelle siirtämistä ja yhdistetty materiaali kokonaisuudessaan panostetaan sitten pelkistävälle alueelle reaktiota varten mainituksa lämpötilassa 600-1000°C pelkistävässä atmosfäärissä.

Pelkistetyt malmin hiukkaset vedetään pois pelkistysalueelta ja sen jälkeen niitä käsitellään konventionaalisella tavalla etsittyjen arvometallien hydrometallurgista uuttamista varten. Pelkistävältä alueelta ulos virtaava neste esimerkiksi jäähdytetään ensiksi useita satoja asteita, ja sen jälkeen johdetaan yhdelle tai useammalle nestejäähdytysalueelle. Parhaana pidetyssä toteutustavassa on jäähdytysneste ammoniumkarbonaattiliuosta, jota käytetään liuventamiseen. Nestejäähdytyksen tulee kuitenkin tapahtua ilmattomassa tilassa. Toisin sanoen happi tai ilma eivät saisi olla kontaktissa pelkistettyjen hiukkasten kanssa ennen kuin hiukkasten lämpötila on alle 95°C, koska on mahdollista, että metalli voisi hapettua oksidiksi tai muiksi happea sisältäviksi yhdisteiksi. Luonnollisesti voidaan käyttää myös muita jäähdytysliuoksia,

mutta kuten edellä on esitetty, on liuentamisliuoksen käyttämisestä taloudellista hyötyä.

Voidaan käyttää mitä tahansa sopivaa liuentamisliuosta ja mieluummin vesipitoista ammoniumkarbonaattiliuosta, joka sisältää noin 2 - noin 25 % ja etupäässä noin 3 - noin 15 % NH_3 :a ja noin 1 - noin 15 % ja etupäässä 1,5 - noin 7,5 % CO_2 :a. Kyseessä olevan keksinnön vielä yhtenä etuna on se, että liuentamisliuoksessa olevan NH_3 :n konsentraatio on alhaisempi kuin tavallisesti aikaisemman tekniikan mukaisesti käytetty, mikä aiheuttaa vielä säästöä kyseessä olevassa keksinnössä. Liuentaminen suoritetaan lämpötilassa, joka on alle 95°C ja sopivasti ympäristön lämpötilassa. Voidaan käyttää ympäristön painetta tai sitä korkeampia paineita, mutta paine ei tavallisesti ylitä suunnilleen 7,8 atm. Kuten edellä on esitetty, suoritetaan lientaminen hapen ollessa mukana, mikä voi olla ympäristön ilmaa, kun lientaminen suoritetaan avoimissa säiliöissä tai astioissa, tai se voi olla ilmaa, jota johdetaan suljettuihin alueisiin. Ilman asemesta voidaan luonnollisesti käyttää happea tai muuta happea sisältävää lähdettä.

Edellä oleva selostus valaisee erästä menetelmää, jonka avulla voidaan saada metallien liuennettua liuosta, mutta mitä tahansa muuta tekniikasta tunnettua menetelmää voidaan tietenkin käyttää ammoniakaalisen ammoniumsuolaliuoksen saamiseksi, joka joutuu seuraaviin uuttamis- ja vaihtovaiheisiin.

Liuosta, joka vedetään pois lientamis- ja sakeuttamisalueilta, käsitellään sitten millä sopivalla tavalla tahansa erilaisten arvometallien erottamiseksi. Kun esimerkiksi otetaan talteen nikkeliä, on eräs tapa haihduttaa liuos, jolloin nikkelikarbonaatti saostuu ja ammoniakki, hiilidioksidi ja vesi haihtuvat. Tämän jälkeen voidaan saostunutta nikkelikarbonaattia käsitellä millä tahansa konventionaalisella tavalla halutun metallin talteenotta-

miseksi. Eräässä toisessa toteutusmuodossa joutuu liuennamisluiuos liuottimen avulla uuttamisvaiheeseen, jossa käytetään orgaanisia liuottimia kuten oksiimeja, joista erikoisesimerkkinä voidaan mainita LIX-64, Kelex ja Shell Extractant-529. Tällä tavoin uuttamalla saadaan nikkeli ja kupari erotetuksi koboltista, mikä perustuu siihen seikkaan, että koboltin valenssi on +3 nestefaasissa, eikä sitä voida uuttaa.

Vesipitoinen neste, joka sisältää liuenneen koboltin, kuljetetaan sitten vaihtovaiheeseen. Tässä vaihtovaiheessa pannaan neste kontaktiin kiinteään adsorboivan aineen kanssa, jota on esikäsitelty hapon kanssa ennen sen käyttämistä adsorboivana aineena. Esimerkkeinä kiinteistä adsorboivista aineista, joita voidaan käyttää, ovat hiili, kivihiili, ligniitti, turve jne. granuloiden tai jauheen muodossa. Kiinteän adsorboivan aineen esikäsitteleminen sen aktivoimiseksi suoritetaan imeyttämällä siihen happoa ajanjaksona, joka voi olla noin 0,1-10 h tai enemmän. Hapon imeyttäminen kiinteään adsorboivaan aineeseen voi tapahtua hyvin laajalla lämpötilavälillä, mikä ulottuu alle ympäristön lämpötilasta, eli noin 10°C:sta aina 150°C:seen tai yli sen, ja kulloinkin käytettävä lämpötila on riippuvainen reaktion kestoajasta, hapon voimakkuudesta ja kiinteän adsorboivan aineen erityisluonteesta. Esimerkkeinä happoista, joita voidaan käyttää kiinteän adsorboivan aineen esikäsitteilyyn, ovat sekä epäorgaaniset että orgaaniset hapot, erikoisesimerkkeinä näistä happoista mainittakoon rikkihappo, typpihappo, kloorivetyhappo, bromivetyhappo, fosforihappo jne., orgaaniset hapot kuten muurahaishappo, etikkahappo, propionihappo, voihappo, metaanisulfoni-happo, tolueenisulfoni-happo, trikloorietikkahappo, trifluorietikkahappo jne. Myös esikäsitteilyyn käytettävän hapon voimakkuus vaihtelee laajasti, esimerkiksi noin 5-100 painoprosenttiin.

Arvometallin kuten esimerkiksi koboltin vesiliuoksen kontakti hapon kanssa esikäsitellyn kiinteään adsorboivan aineen kanssa tapahtuu keksinnön parhaana pidetyssä toteutusmuodossa ympäristön lämpötilassa ja atmosfäärin paineessa aikavälillä noin 0,1 - noin 4 h tai ylisin. Kontaktin jälkeen kiinteästä adsorboivasta aineesta, johon etsitty arvometalli on adsorboitunut, otetaan talteen metalli konventionaalisin keinoin. Esimerkiksi voidaan adsorboivassa aineessa olevat metalli-ionit ottaa talteen hapon avulla erottamalla ja käyttäen adsorboiva aine uudestaan, tai mikäli halutaan, voidaan adsorboiva aine polttaa ja poistaa palava aine ja saada arvometalli alkuaineen muodossa.

Kyseessä olevaa menetelmää valaistaan vielä viittaamalla mukana seuraavaan piirustukseen, joka kuvaa yksinkertaistettua juoksukaaviota erästä menetelmästä, jossa syötettävää raaka-ainetta käsitellään kyseessä olevan menetelmän mukaan, keksinnölle tyypillisen piirteen mukaisesti.

Useita venttiilejä, jäähdyttimiä, kondensointilaitteita, pumppuja, säätölaitteita jne. on jätetty pois, koska ne eivät ole oleellisia kyseessä olevan keksinnön täysin ymmärtämiselle. Ne samoin kuin muut olennaiset lisäseikat selviävät sitä mukaa kun kaavakuviota selostetaan.

Syötettävä raaka-aine, joka on metallia sisältävää lähdettä kuten malmia, ja on pienennetty haluttuun hiukkaskokoon, panostetaan kaavakuvasen mukaisesti linjaa 1 pitkin pelkistysalueelle 2. Pelkistysalueella 2 metallilähde joutuu pelkistävään pasutukseen lämpötilavälillä noin 600 - noin 1000°C, pelkistävässä atmosfäärissä, joka on saatu aikaan tuomalla pelkistävää ainetta linjan 3 kautta. Tämän lisäksi on metallia sisältävä lähde kontaktissa lisäaineen kanssa, joka on voitu lisätä metallia sisältävään lähteeseen ennen sen tuomista pelkis-

tysalueelle 2 tai, mikäli niin halutaan, pelkistävä aine voidaan panostaa alueelle 2 linjan 4 kautta ja panna metallia sisältävä lähde kontaktiin lisäaineen kanssa siellä. Sen jälkeen kun on suoritettu pelkistävä pasutus ennalta määrätyn ajan kuluessa vedetään pelkistetty metallia sisältävä lähde linjaa 5 pitkin nestejäähdytysalueelle, jota ei ole esitetty kuvassa, jossa se jäähdytetään haluttuun lämpötilaan ja kuljetetaan sitten liuentamisalueelle 6. Liuentamisalueella 6 joutuu pelkistetty metallilähde kontaktiin edellä ilmoitettua tyyppiä olevan liuentamisliuoksen kanssa, jolloin eri arvometallit metallia sisältävässä lähteessä muuttuvat vastaaviksi liukoisiksi suoloiksi. Liuentamisen jälkeen vedetään liuos linjaa 7 pitkin ja kuljetetaan uuttamisalueelle 8, jossa liuos joutuu kontaktiin liuottimen kanssa, joka on edellä yksityiskohtaisemmin esitettyä tyyppiä. Lateriittimalmia käytetään esimerkkinä kyseessä olevan keksinnön mukaisesta menetelmästä, ja metallia sisältävässä lähteessä olevia nikkeliä ja kuparia uuteaan liuottimen kanssa ja poistetaan linjan 9 kautta. Koboltti, joka on +3 valenssin arvoisena, ei mene uuttamisliuokseen, vaan jää seoksen vesifaasiin. Uuttamaton koboltti vedetään linjan 10 kautta ja kuljetetaan vaihtoalueelle 11. Vaihtoalueella 11 liuos pannaan kontaktiin kiinteän adsorboivan aineen kuten ligniitin kanssa. Ligniitti on käsitelty hapolla esikäsittelyalueella 12 panemalla se kontaktiin hapon kanssa, joka on edellä ilmoitettua tyyppiä ja joka panostetaan sinne linjaa 13 pitkin, ja kiinteä adsorboiva aine panostetaan esikäsittelyalueelle 12 linjaa 14 pitkin. Kun on käsitelty hapon kanssa alueella 12 ennalta määrätty aika halutussa käsittelylämpötilassa, vedetään käsitelty kiinteä adsorboiva aine kuten ligniitti alueelta 12 linjaa 15 pitkin ja kuljetetaan se vaihtoalueelle 11. Vaihtoalueella 11 arvometallit, kuten esimerkiksi koboltti-ionit, adsorboidaan kiinteän adsorboivan aineen pinnalle ja kun niitä on käsitelty haluttu aika, vedetään ulostulovirta tai vesiliuos vaihtoalueelta 11 linjaa 16 pitkin ja heitetään

pois. Kiinteä adsorboiva aine, johon metalli-ionit ovat adsorboituneet, vedetään vaihtoalueelta 11 linjaa 17 pitkin ja kuljetetaan pelkistysalueelle 18. Pelkistysalueella 18 halutut arvometallit otetaan talteen konventionaalisella tavalla, kuten esimerkiksi eluoimalla kiinteästä adsorboivasta aineesta, jolloin metalli-ionit saadaan liuokseen, tai polttamalla kiinteä adsorboiva aine riittävän korkeassa lämpötilassa, jossa hiili poistuu palamalla, mutta joka ei riitä tekemään metallia haihtuvaksi. Tämän jälkeen etsitty metalli, joka on joko liuoneessa muodossa tai alkuaineen muodossa, poistetaan pelkistysalueelta 18 linjaa 19 pitkin ja otetaan talteen.

Seuraavat esimerkit on annettu tämän keksinnön mukaisen hydrometallurgisen menetelmän valaisemiseksi. Nämä esimerkit ovat luonnollisesti vain asian valaisemistarkoituksessa annettuja, eikä kyseessä oleva menetelmä välttämättä rajoitu vain niihin.

Esimerkki 1

Ligniittiä jauhettiin hiukkaskokoon -28 - +48 mesh, ja mainittu ligniitti sisälsi 10 painoprosenttia kosteutta. Tämän jälkeen 3,41 g ligniittiä upotettiin 20 min ajaksi 20 cm³:iin rikkihappoliuosta, joka sisälsi 1000 g/litra rikkihappoa. Sen jälkeen 100 cm³ syötettävää raaka-ainetta, joka sisälsi 52 mg/litra kobolttia, 1 mg/litra kuparia, 10 mg/litra nikkeliä, ammoniakkia sisältävässä ammoniumkarbonaattiliuoksessa, jossa oli 14,15 g/litra ammoniakkia ja 31,3 g/litra hiilidioksidia ja jonka pH-arvo oli 9,48, ravisteltiin 3,41 g:n kanssa esikäsiteltyä ligniittiä 30 min ajan. Testi toistettiin kolme kertaa, kerran ympäristön lämpötilassa (21°C), kerran 38°C:ssa ja kerran 70°C:ssa.

Toinen sarja koboltin uuttamistestejä suoritettiin käyttäen ligniittiä adsorboivana aineena, joka oli esikäsitelty ainoastaan vedellä. Edellä mainittu syötettävä raaka-

aine ravisteltiin taas vedellä käsitellyn ligniitin kanssa 30 min ajan ympäristön lämpötilassa, 38°C:ssa ja 70°C:ssa.

Kyseessä olevan keksinnön mukaisen esikäsitteilymenetelmän tehokkuuden lisävalaisemista varten ligniitti-adsorbenttiä, jota ei oltu esikäsitelty lainkaan, vaan joka oli kuivassa tilassa, ravisteltiin raaka-aineliuoksen kanssa identtisissä olosuhteissa. Ravistelun jälkeen joka kerta näyte suodatettiin, ligniitti pestiin määrättyllä vesimäärällä ja suodos analysoitiin. Kobolttiko-
keet on esitetty seuraavassa taulukossa I ja siinä esitetään ligniittiin adsorboituneen koboltin määrä prosenteissa.

Taulukko I

Liuoksen lämpötila °C	Koboltin adsorboituminen ligniittiin prosentteissa		
	Hapolla käsitelty ligniitti	Vedellä käsitelty ligniitti	Kuiva ligniitti
70	61,5 %	42,3 %	34,6 %
100	63,5 %	42,3 %	-
158	65,4 %	50,0 %	-

Voidaan helposti todeta yllä olevasta taulukosta, että koboltin määrä, joka on adsorboitunut kiinteään adsorboituvaan aineeseen, jota on esikäsitelty happoliuoksella, on noussut yllättävän paljon siitä koboltin määrästä, joka on adsorboitunut ligniittiin, jota on esikäsitelty vain vedellä, tai jota on käytetty kuivassa tilassa ilman mitään esikäsitteilyä.

Esimerkki II

Koboltin adsorboitumisen kinetiikan selvittämiseksi, kun käytetään rikkihapon kanssa esikäsiteltyä ligniittiä, jauhettiin ligniittiä meshkokoon -28 - +48. Tämän jäl-

keen esikäsiteltiin 5 g ligniittiä, joka sisälsi 10 painoprosenttia kosteutta, lämpötilassa 70°C konsentroidun rikkihapon liuoksen kanssa, joka sisälsi 1800 g/litra rikkihappoa, ja esikäsitteilyssä imeytettiin ligniiniin 20 min kuluessa 20 cm^3 liuosta. Toista ligniittinäytettä esikäsiteltiin samalla tavoin toisen rikkihappoliuoksen kanssa, joka sisälsi 1000 g/litra rikkihappoa. Näitä kahta adsorboivaa ainetta käytettiin koboltin uuttamiseen raaka-aineen ammoniakkipitoisesta ammoniumkarbonaattiliuoksesta, joka sisälsi 59 mg/litra kobolttia ja 32,9 g/litra ammoniakkia, ja mainitun liuoksen pH-arvo oli 9,88. Kuten edellisessä esimerkissä ravisteltiin 100 cm^3 syötettävän raaka-aineen liuosta 5 g:n kanssa ligniittiä 5-25 min aikana, ja otettiin liuoksesta näytteitä 5 min, 10 min, 20 min ja 25 min välein. Suodos analysoitiin ja tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa II. Sen lisäksi tehtiin kokeita käyttäen adsorboivana aineena ligniittiä, jota ei oltu lainkaan esikäsitelty, vaan oli kuivassa tilassa.

Taulukko II

Ravistelu-aika minuuteissa	Koboltin adsorboituminen ligniittiin prosenteissa		
	Esikäsitteily käyttäen 1800 g/litra H_2SO_4 :ä	Esikäsitteily käyttäen 1000 g/litra H_2SO_4 :ä	Ilman esikä- sittelyä hapon kanssa
5	87 %	54 %	20 %
10	93 %	68 %	35 %
15	96 %	76 %	46 %
20	97 %	81 %	56 %
25	97 %	83 %	64 %

Yllä olevasta taulukosta käy helposti ilmi, että käytettäessä adsorboivana aineena ligniittiä, jota on esikäsitelty rikkihapolla, on mahdollista päästä koboltin adsorptioarvoihin, jotka ovat 50 % suurempia kuin esikäsittelemättömällä ligniitillä, 5 ja 15 min ajanjakson kuluttua.

Esimerkki III

Kun edellä olevia kokeita toistettiin käyttäen ligniittiä, jota oli esikäsitelty kloorivetyhapolla ja typpihapolla, havaittiin, että ligniitti, jota oli esikäsitelty kloorivetyhappoliuoksella, joka sisälsi noin 25 painoprosenttia happoa, adsorboi noin 12 mg kobolttia/grammaa kohti ligniittiä 24 h:n aikana. Samaten ligniitti, jota oli esikäsitelty typpihappoliuoksella, joka sisälsi noin 11 painoprosenttia happoa, adsorboi noin 9,5 mg kobolttia/grammaa kohti ligniittiä 24 h:n aikana. Käsittelemätön ligniitti sen sijaan adsorboi ainoastaan noin 5 mg kobolttia/grammaa kohti ligniittiä samassa ajassa.

Patenttivaatimukset

1. Hydrometallurginen menetelmä, jonka avulla voidaan ottaa talteen arvometalleja metallia sisältävästä lähteestä liuentsamalla mainittua lähdettä ammoniakkipitoisella suolaliuoksella, saattamalla sen jälkeen liuos kontaktiin kiinteään hiilipitoisen adsorboivan aineen kanssa, joka adsorboi selektiivisesti liuenneita metalli-ioneja, t u n n e t t u siitä, että adsorboivaan aineeseen adsorboituneiden arvometallien määrän lisäämiseksi käsitellään kiinteää hiilipitoista adsorboivaa ainetta hapolla ennen liuoksen saattamista kosketukseen sen kanssa ja otetaan talteen adsorboituneet arvometallit adsorboivasta aineesta.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiinteä adsorboiva aine on hiili, turve ja/tai ligniitti.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happo, jota on käytetty esikäsittelmään kiinteää adsorboivaa ainetta, on rikkihappo, typpihappo ja/tai kloorivetyhappo.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiinteän adsorboivan aineen esikäsittely suoritetaan lämpötilavälillä noin 10 - noin 150°C.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happoa, jota käytetään kiinteän adsorboivan aineen esikäsittelyyn, on läsnä noin 5 - noin 100 painoprosenttia.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallia sisältävä lähde on lateriittimalmi.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että arvometalli on koboltti, kupari, mangaani, sinkki ja/tai kadmium.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n-
n e t t u siitä, että mainitun kiinteän adsorboivan
aineen mainittu esikäsitteily suoritetaan lämpötilavä-
lillä noin 10 - noin 150°C.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n-
n e t t u siitä, että mainittua happoa, jota käytetään
mainitun kiinteän adsorboivan aineen esikäsitteilyyn, on
läsnä noin 5 - noin 100 painoprosenttia.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n-
n e t t u siitä, että mainittu metallia sisältävä läh-
de on lateriittimalmi.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n-
n e t t u siitä, että mainittu arvometalli on koboltti.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n-
n e t t u siitä, että mainittu arvometalli on kupari.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n-
n e t t u siitä, että mainittu arvometalli on mangaani.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n-
n e t t u siitä, että mainittu arvometalli on sinkki.

15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n-
n e t t u siitä, että mainittu arvometalli on kadmium.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

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

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

FI P 44298 (622623/04)

CH

DE

DK

FR

GB

NO

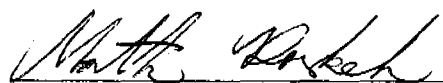
SE

US P 3970553 (B01D 15/00)

EP _____

WO _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:



Allekirjoitus