



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 68422
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10 09 1985
Patent meddelat

(51) Kv.Ik.⁴/Int.Cl.⁴ C 22 B 3/00, 19/22

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning	833869
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	21.10.83
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	21.10.83
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	22.04.85
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.05.85
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	

- (71) Outokumpu Oy, Outokumpu, FI; OKC/Patenttiosasto, PL 27, 02201 Espoo, Suomi-Finland(FI)
- (72) Sigmund Peder Fugleberg, Pori, Jaakko Teijo Ilmari Poijärvi, Vanha-Ulvila, Suomi-Finland(FI)
- (54) Hydrometallurginen menetelmä klorideja ja fluorideja sisältävien arvometalliraaka-aineiden käsittelemiseksi - Hydrometallurgiskt förfarande för behandling av klorider och fluorider innehållande råämnen av värdefulla metaller

(57) Tiivistelmä

Menetelmän tarkoituksena on poistaa kloridit ja fluoridit arvometallipitoisesta raaka-aineesta liuottamalla raaka-aine rikkihappoliuokseen ja kiteyttämällä liuoksesta arvometallisulfaatti selektiivisesti. Arvometallisulfaattikiteet pestään rikkihappoliuoksella ja saadut kloridi- ja fluoridivapaat kiteet liuotetaan veteen ja johdetaan elektrolyysiin. Raaka-aineen liuotukseen ja kiteiden pesuun käytetty rikkihappoliuos on edullisesti elektrolyysin paluuhappoa. Kiteytyksen emäliuoksesta poistetaan klorideja ja fluorideja sivuvirrassa.

(57) Sammandrag

Förfarandet syftar till avlägsnande av klorider och fluorider från värdemetallhaltigt råmaterial genom att upplösa råmaterialet i en svavelsyralösning och selektivt utkristallisera värdemetallsulfatet ur lösningen. Värdemetallsulfatkristallerna tvättas med svavelsyralösning och de utvunna klorid- och fluoridfria kristallerna upplöses i vatten och leds till elektrolys. Den till upplösning av råmaterialet och tvättning av kristallerna använda svavelsyralösningen utgörs företrädesvis av retursyra från elektrolysen. Ur kristalliseringens moderlut separeras klorider och fluorider i en sidoström.

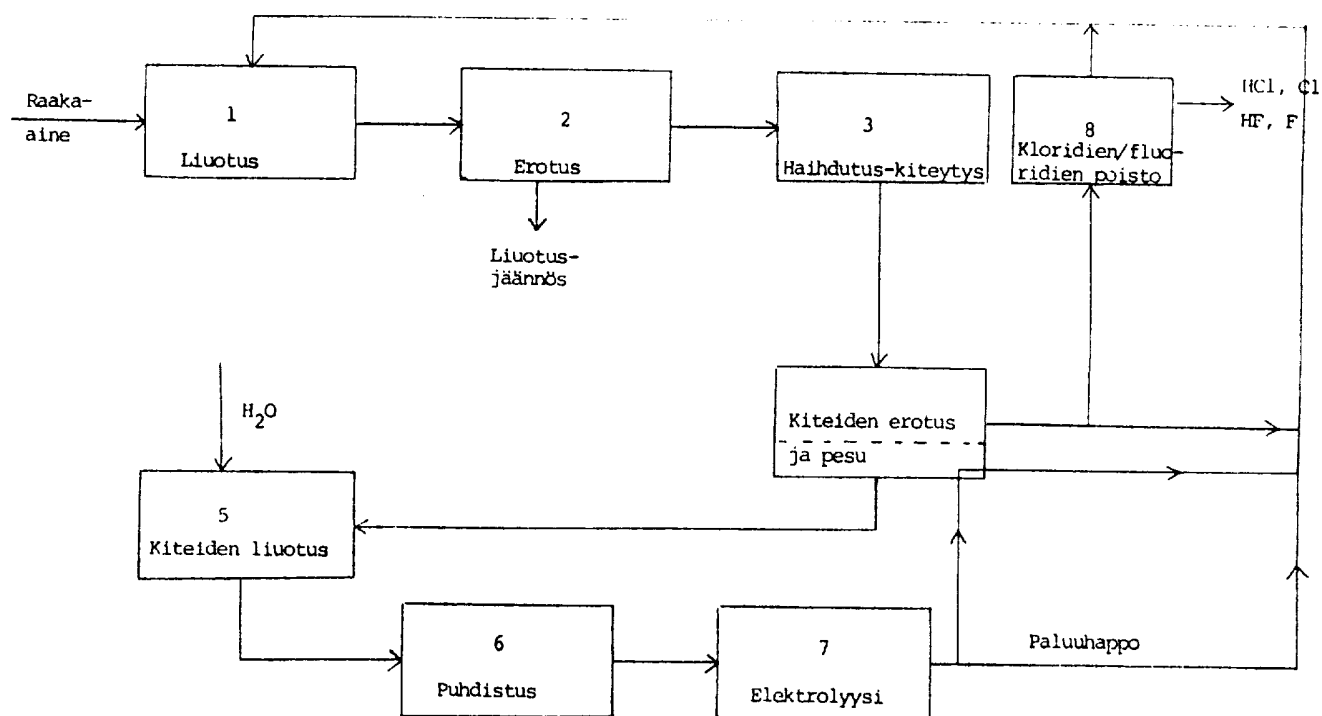


Fig. 1

Hydrometallurginen menetelmä klorideja ja fluorideja sisältävien arvometalliraaka-aineiden käsittelymiseksi

Tämän menetelmän tarkoituksena on poistaa kloridit ja fluoridit arvometallipitoisesta raaka-aineesta liuottamalla raaka-aine rikkihappoliuokseen ja kiteyttämällä syntynyt arvometallisulfaatti liuoksesta, jonka jälkeen arvometallisulfaattikiteet pestään rikkihappoliuoksella. Kloridi- ja fluoridivapaat kiteet liuotetaan veteen ja johdetaan elektrolyysiin. Raaka-aineen pesuun ja kiteiden liuotukseen käytetty rikkihappoliuos on edullisesti elektrolyysin paluuhappoa. Kiteytyksen emäliuoksesta poistetaan klorideja ja fluorideja sivuvirrassa.

Useimpien sinkkiä elektrolyyttisesti valmistavien tehtaiden raaka-aine koostuu sulfidisista rikasteista. Prosessin ensimmäisenä vaiheena on pasutus, jossa rikki poistuu rikki-dioksidina ja sinkki muuttuu happoliukoiseksi oksidiksi. Sinkkioksidi liuotetaan rikkihappoliuokseen; saatu sinkkisulfaattiliuos puhdistetaan ja sinkki saostetaan liuoksesta elektrolyyttisesti, jolloin sulfaatti regeneroituu rikkihapoksi, joka johdetaan takaisin oksidin liuotusvaiheeseen. Prosessiin saadaan siten suljettu liuoskierto.

Prosessin hydrometallurgisen osan yhtenä tarkoituksena on poistaa valtaosa raaka-aineen sisältämistä haitallisista alkuaineista, niin etteivät ne rikastu liuospiirissä. Eräät alkuaineet ovat kuitenkin niin vaikeita poistaa liuospiiristä, että ainoa käytetty keino tähän mennessä on ollut niiden poistaminen ennen oksidien liuotusvaihetta. Kaksi tällaista haitallista alkuainetta ovat kloori ja fluori, jotka esiintyvät yleensä klorideina ja fluorideina, ja tekstissä puhutaankin yksinkertaisuuden vuoksi kloridista ja fluoridista. Kloridi ja fluoridi ovat hyvin haitallisia elektrolyyttisessä saostusvaiheessa, kloridi lähinnä sen korrodoivan vaikutuksen takia, mutta fluoridi aiheuttaa

sen lisäksi sinkin kiinnitarttumista alumiiniseen emälevyyn. Tämä puolestaan estää sinkkisaostuman irrotuksen emälevystä ja tekee siten mahdottomaksi koko elektrolyysin. Edellä kuvatussa sinkin valmistustavassa rikasteen kloridi ja fluoridi poistuu pasutusvaiheessa, ja tämän lisäksi seurataan tarkasti, ettei käytetä näitä aineita sisältäviä reagensseja.

Sulfidisten raaka-aineiden lisäksi maailmassa on myös muita sinkkiä sisältäviä raaka-aineita. Näissä sinkki on yleensä karbonaattina tai silikaattina. Molemmat sinkkiyhdisteet ovat happoliukoisia ja sen vuoksi olisi luonnollista ohjata ne suoraan liuotusvaiheeseen ilman pasutusta. Tämän yksinkertaisen ratkaisun esteenä on melkein aina yllämainitut kloridi ja fluoridi, joiden pitoisuus on liian korkea. Asian ratkaisemiseksi on kloridin osalta esitetty ratkaisuksi CuCl - ja AgCl -saostusta tai hapetusta esim. otsonilla, jolloin liuoksen kloridi Cl^- hapettuu klooriksi Cl_2 ja poistuu liuoksesta kaasuna. Näiden ja muiden tunnettujen prosessien haittana on se, että fluoridi ei poistu. Tämän lisäksi liuoksen hapetus poistaa liuoksesta mangaanin, jonka läsnäolo on elektrolyyttisessä saostusvaiheessa välttämätön lyijyvapaan sinkin saamiseksi. Edellä kuvattu merkitsee, että kloridia ja fluoridia sisältävien raaka-aineiden suora liuotus elektrolyyttisissä sinkkiprosesseissa on tällä hetkellä hyvin rajoitettu jos ei suorastaan mahdoton.

Keksinnön mukaisen menetelmän tarkoituksena on saada raaka-aineen kloridi ja fluoridi poistetuksi hydrometallurgisella käsittelyllä. Keksinnön olennaisimmat piirteet käyvät esille vaatimuksesta 1.

Keksinnön mukaisessa prosessissa, jonka periaate on esitetty myös kuvassa 1, kloridia ja fluoridia sisältävät raaka-aineet johdetaan liuotusvaiheeseen 1, missä sinkki sekä kloridit ja fluoridit menevät liuokseen. Liukenematon jäännös erotetaan tunnetuilla menetelmillä vaiheessa 2. Liuos johdetaan haihdutus-kiteytysvaiheeseen 3, missä sinkki

kiteytyy puhtaana sinkkisulfaattina, joka ei sisällä kloridia ja fluorida kidehilassa, vaan nämä jäävät emäliuokseen. Puhtaat sinkkisulfaattikiteet erotetaan erotusvaiheessa 4 tunnetuilla keinoilla (sakeutus, suodatus, linkoaminen jne.). Kiteisiin jäänyt liuos ja varsinainen emäliuos, joka sisältää kloridia ja fluorida, pestään elektrolyysistä tulevalla Cl^- ja F^- -vapaalla paluuhapolla. Pestyt, puhtaat kiteet liuotetaan veteen kiteiden liuotusvaiheessa 5, ja saatu liuos johdetaan tavanomaiseen puhdistusvaiheeseen 6 ja elektrolyysiin 7. Elektrolyysistä saatu rikkihappoliuos, jota kutsutaan paluuhapoksi, johdetaan sinkkisulfaattikiteiden pesu- ja erotusvaiheen kautta takaisin raaka-aineen liuotusvaiheeseen 1. Paluuhappoa käytetään siten hyväksi sekä kiteiden pesussa että raaka-aineen liuotuksessa. Kiteiden erotusvaiheen 4 jälkeen palaa kloridit ja fluoridit sisältävä emäliuos yhdessä pesuliuoksen kanssa raaka-aineen liuotukseen 1. Tällä tavalla syntyy suljettu piiri, mihin kloridi ja fluoridi jäävät. Pitemmän päälle pitoisuudet nousevat sellaiselle tasolle, että on välttämätöntä suorittaa kloridin ja fluoridin poisto. Tämä tapahtuu johdamalla osa liuoksesta sivuvirtana 1. bleedinä kloridi- ja fluoridipoistovaiheen 8 kautta. Poistovaiheessa 8 voidaan käyttää erilaisia keinoja tarvittavan erotustason saavuttamiseksi.

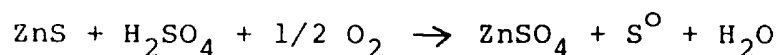
Eräänä poistokeinona on ottaa kiteiden erotusvaiheesta 4 tulevasta emäliuoksesta sivuvirta, jota haihdutetaan kloridi/fluoridipoistovaiheessa 8, kunnes rikkihappopitoisuus nousee niin korkeaksi, että kloridi ja fluoridi (HCl :na ja HF :na) vapautuvat (haihtuvat) liuoksesta. Haihtuminen alkaa olla merkittävää, kun H_2SO_4 -pitoisuus nousee yli 35 - 40 % ja poisto on melko täydellinen, kun H_2SO_4 -pitoisuus on 70 %.

Koska liuos tulee käytännöllisistä syistä sisältämään haihdutuksen jälkeen vain muutaman kymmenen grammaa H_2SO_4 /litra, on poistovaiheeseen 8 edullista lisätä H_2SO_4 , jotta helpommin saavutetaan tarvittava pitoisuus. Lisättävä

happo voidaan aina laittaa paluuhapon muodossa, mutta koska tämän tyyppinen sinkkiprosessi tarvitsee yleensä H_2SO_4 -lisäystä sulfaattihäviöiden korvaamiseksi, voidaan korvaushappo ajaa edullisesti tämän vaiheen kautta. Kloridin ja fluoridin poiston ei tarvitse tässä vaiheessa olla täydellinen, vaan tarkoitus on poistaa aina niin paljon, että ylläpidetään sopivaa kloridi- ja fluoriditasoa "kloridi- ja fluoridipiirissä", mikä käsittää raaka-aineen liuotusvaiheen 1, liukenemattoman jäännöksen erotusvaiheen 2, haihdutus-kiteytysvaiheen 3, kiteiden erotus- ja pesuvaiheen 4 ja kloridien/fluoridien poistovaiheen 8.

Toinen erotuskeino on saostaa sinkki neutraloimalla kloridien/fluoridien poistovaiheeseen 8 tulevasta "bleed-liuoksesta". Saostuksen jälkeen sinkkipitoinen sakka erotetaan liuoksesta. Sakka palaa liuotukseen ja liuos, joka sisältää kloridit ja fluoridit, poistetaan piiristä. Tämä menetelmä tulee kysymykseen erityisesti silloin, kun on tarve poistaa myös liuoksessa oleva magnesium. Magnesium jää saostuksessa liuokseen kuten kloridit ja fluoridit. Kun kyseessä on sinkkipiirin kierto on nähden pieni liuosmäärä ja korkeat kloridi- ja fluoridipitoisuudet, voidaan käyttää useita muitakin "hoitomenetelmiä", jotka ovat alan ammattimiehelle itsestään selviä.

Vaikka edelläesitetyssä prosessikuvauksessa on puhuttu pelkästään sinkistä, on alan ammattimiehelle ilman muuta selvää, että sama menetelmä toimii myös muille metalleille kuten Ni, Co, Cu, Mn, Mg ja Fe. Samoin on myös selvää, että raaka-aineen ei menetelmän kannalta tarvitse välttämättä olla oksidinen, karbonaattinen tai silikaattinen, vaan raaka-aine voi olla myös sulfidinen, jolloin liuotus voi tapahtua esimerkiksi seuraavan kaavan mukaan:



Esimerkki

Sinkkiraaka-ainetta, jonka lähtöpitoisuus oli Zn 52 %, Cl 0,08 % ja F 0,02 %, syötettiin liuotusreaktoriin 20 t/h. Reaktoriin johdettiin myös elektrolyysin paluuhappoa 150 m³/h. Kun liuotetusta raaka-aineesta oli erotettu liuotusjäännös, johdettiin liuos haihdutus-kiteytysreaktoriin puhtaiden sinkkisulfaattikiteiden aikaansaamiseksi. Syntyneet sinkkisulfaattikiteet erotettiin emäliuoksesta, pestiin paluuhapolla, liuotettiin veteen ja johdettiin normaalin puhdistuksen jälkeen elektrolyysiin. Elektrolyysisä oli Cl < 0,01 % ja F < 0,01 %. Sinkkisulfaattikiteiden erotuksesta tulevasta liuoksesta suurin osa, noin 50 m³/h, johdettiin paluuhappovirtauksen mukana takaisin raaka-aineen liuotusvaiheeseen, mutta pieni sivuvirta, bleed, noin 0,5 m³/h, johdettiin kloridi/fluoridipoistoon. Poistovaiheeseen menevässä liuoksessa oli Cl 35 g/l ja F 9,2 g/l. Haihdutuskäsittelyn nopeuttamiseksi johdettiin poistovaiheeseen korvaushappoa 0,3 t/h ja nostettiin lämpötila 80°C:een. Erotusvaiheesta poistui klorideja (HCl, Cl) 16 kg/h ja fluorideja (HF, F) 4 kg/h. Haihdutuksen jälkeen paluuhappokiertoon johdetussa liuoksessa oli Cl 3,75 g/l, F 1,5 g/l ja H₂SO₄ 850 g/l.

Esimerkin tapauksessa suoritettiin kloridien ja fluoridien poisto haihduttamalla. Tämä on edullisin tapa, jos ei tarvitse samanaikaisesti suorittaa Mg:n tai muun kertyvän aineen poistoa. Usein on kuitenkin myös Mg:n poisto tarpeellinen, ja tämä vaatisi suuremman sivuvirran, bleedin, kuin esimerkin 0,5 m³/h. Kun sivuvirran määrä on suurempi, eivät kloridi/fluoridipitoisuudet nouse niin korkeiksi kiertoliuoksessa kuin tämän esimerkin tapauksessa. Tämä taas merkitsee sitä, että myös elektrolyysissä kloridi- ja fluoridimäärät pienenevät, mikä tietenkin parantaa elektrolyysiolosuhteita. Esimerkin olosuhteet edustavat siis varsin epäedullista tapausta, mutta koska tämä käytännön koikeista saatu esimerkki osoittaa, että menetelmämme on edistysaskel tekniikan tasoon nähden, se on myös mitä ilmeisin esimerkki menetelmän toimivuudesta.

Patenttivaatimukset:

1. Hydrometallurginen menetelmä kloridi- ja fluoridi-pitoisten, arvometallia sisältävien raaka-aineiden käsittelemiseksi kloridi- ja fluoridivapaan arvometallin elektrolyyttistä talteenottoa varten, t u n n e t t u siitä, että kloridi- ja fluoridipitoinen, arvometallia sisältävä raaka-aine liuotetaan rikkihappoliuokseen, joka on edullisesti pääosiltaan elektrolyysistä tulevaa paluuhappoa, ja arvometallisulfaatti kiteytetään selektiivisesti liuoksesta; syntyneet sulfaattikiteet pestään elektrolyysin paluuhapolla, jonka jälkeen kloridi/fluoridivapaat arvometallisulfaattikiteet liuotetaan veteen, saatu liuos puhdistetaan ja sille suoritetaan arvometallin elektrolyyttinen talteenotto; arvometallikiteytyksen emäliuoksesta poistetaan klorideja/fluorideja sivuvirrassa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että arvometalli on sinkki.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että arvometalli on Ni, Co, Cu, Mn, Mg tai Fe.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että arvometallia sisältävä raaka-aine on karbonaattinen ja/tai oksidinen.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että arvometallia sisältävä raaka-aine on siliikaattinen.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että arvometallia sisältävä raaka-aine on sulfidinen, jolloin raaka-aineen liuotukseen syötetään happea tai happea luovuttavaa ainetta.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että klorideja ja fluorideja poistetaan kiteytyksen emäliuoksesta haihduttamalla niitä korotetussa rikki-

happopitoisuudessa ja korotetussa lämpötilassa.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että emäliuoksen haihdutusvaiheeseen johdetaan
rikkihappoliuosta.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että klorideja ja fluorideja poistetaan kitey-
tyksen emäliuoksesta saostamalla siitä sinkkipitoinen sakka,
joka johdetaan paluuhappokiertoon ja kloridi/fluoridipitoi-
nen liuos poistetaan.

Patentkrav

1. Hydrometallurgiskt förfarande för behandling av klorid- och fluoridhaltiga, värdemetall innehållande råmaterial för elektrolytisk utvinning av klorid- och fluoridfri värdemetall, k ä n n e t e c n a t av att det klorid- och fluoridhaltiga, värdemetall innehållande råmaterialet upplöses i en svavelsyralösning, som företrädesvis till sin huvuddel utgörs av retursyra från elektrolysen, och värdemetallsulfat utkristalliseras selektivt ur lösningen; de bildade sulfatkristallerna tvättas med retursyran från elektrolysen, varefter de klorid/fluoridfria värdemetallsulfatkristallerna upplöses i vatten, den bildade lösningen renas och därmed utförs elektrolytisk utvinning av värdemetall; ur värdemetallkristalliseringens moderlut avlägsnas klorider/fluorider i en sidoström.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t av att värdemetallen är zink.
3. Förvarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t av att värdemetallen är Ni, Ca, Cu, Mn, Mg eller Fe.
4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t av att det värdemetall innehållande råmaterialet är karbonatiskt och/eller oxidiskt.
5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t av att det värdemetall innehållande råmaterialet är silikatiskt.
6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t av att det värdemetall innehållande råmaterialet är sulfidiskt, varvid till upplösningen av råmaterial tillförs syre eller ett syre avgivande material.

7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a t av att klorider och fluorider avlägsnas från
kristalliseringens moderlut genom avdunstning av dessa vid
förhöjd svavelsyrainhalt och förhöjd temperatur.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k -
n a t av att till moderlutens utdunstningsskede tillförs
svavelsyralösning.

9. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a t av att klorider och fluorider separeras från
kristalliseringens moderlut genom att därav utkälla en
zinkhaltig fällning, som leds till retursyracirkulationen
och den klorid/fluoridhaltiga lösningen separeras.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-

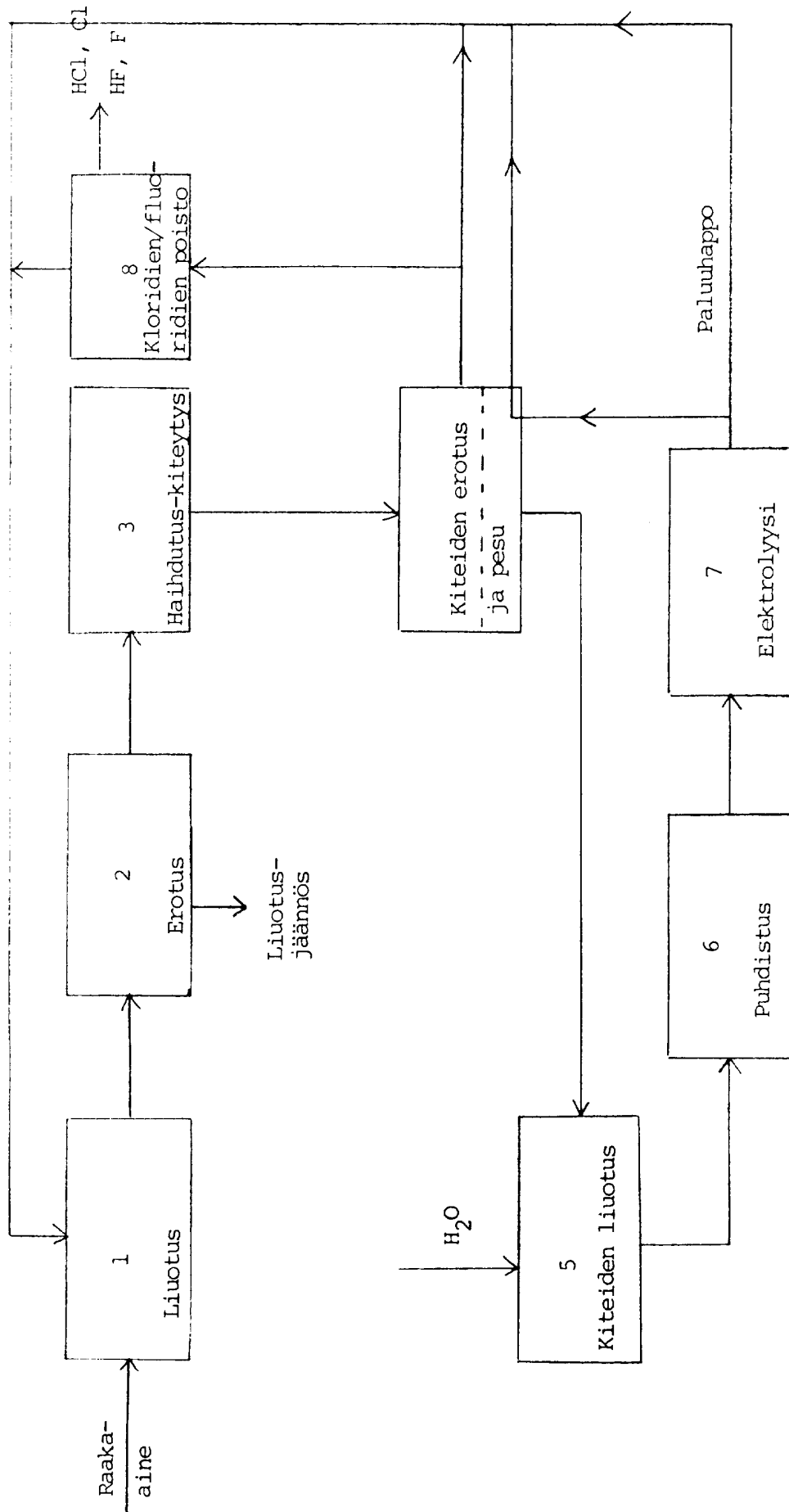


Fig. 1