



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT



F1000115222B

(10) FI 115222 B

(45) Patenti myönnetty - Patent beviljats

31.03.2005

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C22B 3/42 // C22B 15:00

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20020749

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

19.04.2002

(24) Alkupäivä - Löpdag

19.04.2002

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

20.10.2003

(73) Haltija - Innehavare

1 •Outokumpu Oyj, Riihitontuntie 7, 02200 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Leimala,Raimo, Harjutie 30, 28430 Pori, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Outokumpu Oyj, Teollisoikeudet

PL 27

02201 Espoo

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä kuparikloridiliuoksen puhdistamiseksi
Förfarande för rening av en kopparkloridlösning**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP 428389 A, GB 1028469 B, US 4895905 A, US 3951649 A, US 3656940 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu menetelmään metalliepäpuhtauksien poistamiseksi kloridipohjaisessa kuparin talteenotto-prosessissa. Menetelmän mukaisesti epäpuhtauksien määrä yksiarvoisen kuparin väkevässä kloridiliuoksessa voidaan laskea hyvin alhaiselle tasolle käyttämällä ainakin yhtenä puhdistusvaiheena ioninvaihtoa.

Uppfinningen avser förfarande för avlägsnande av metallföreningar i en kloridbaserad process för utvinning av koppar. Enligt förfarandet kan mängden av föreningar i en koncentrerad kloridlösning av envärd koppar sänkas till en mycket låg nivå genom att använda jonbyte som åtminstone ett raffineringsteg.

MENETELMÄ KUPARIKLORIDILIUOKSEN PUHDISTAMISEKSI

Keksintö kohdistuu menetelmään metalliepäpuhtauksien poistamiseksi kloridipohjaisessa kuparin talteenotto-prosessissa. Menetelmän mukaisesti epäpuhtauksien määrä yksiarvoisen kuparin väkevässä kloridiliuoksessa voidaan laskea hyvin alhaiselle tasolle käyttämällä ainakin yhtenä puhdistusvaiheena ioninvaihtoa, erityisesti kelatoivia ioninvaihtohartseja.

US-patenttijulkaisussa 6,007,600 on kuvattu menetelmää kuparin valmistamiseksi hydrometallurgisesti kuparia sisältävästä raaka-aineesta kuten kuparisulfidirikasteesta. Menetelmän mukaisesti raaka-ainetta liuotetaan vastavirtaliuotuksena voimakkaalla natriumkloridi-kuparikloridiliuoksella useammassa vaiheessa yksiarvoisen kupari(I)kloridiliuoksen muodostamiseksi. Koska liuokseen jää aina sekä kaksiarvoista kuprikloridia että muista metalleista muodostuvia epäpuhtauksia, suoritetaan liuokselle kaksiarvoisen kuparin pelkistys ja liuospuhdistus. Puhdas kuprokloridiliuos saostetaan natriumhydroksidin avulla kuparioksiduuliksi ja oksiduuli pelkistetään edelleen elementtikupariksi. Kuparioksiduulin saostuksen yhteydessä muodostuva natriumkloridiliuos käsitellään edelleen kloorialkali-elektrolyysissä, josta saatavaa kloorikaasua ja/tai kloridiliuosta käytetään raaka-aineen liuotukseen, elektrolyysissä syntyvää natriumhydroksidia oksiduulisaostukseen ja syntyvää vetyä kuparin pelkistämiseen elementtikupariksi. US-patenttijulkaisu 6,007,600 kohdistuu kuparin talteenottomenetelmään kokonaisuutena, mutta siinä ei ole tarkemmin kuvattu esimerkiksi liuospuhdistusta.

US-patenttijulkaisussa 5,487,819 kuvataan myös menetelmää kuparin valmistamiseksi hydrometallurgisesti kuparia sisältävästä raaka-aineesta kuten kuparisulfidirikasteesta. Menetelmän mukaisesti raaka-ainetta liuotetaan vastavirtaliuotuksena natriumkloridi-kuparikloridiliuoksella useammassa vaiheessa yksiarvoisen kupari(I)kloridiliuoksen muodostamiseksi. Muodostuneelle liuokselle suoritetaan tavanomainen liuospuhdistus

hydroksidisaostuksena, jota on kuvattu esimerkissä 6. Sinkin ja lyijyn pitoisuudet kuprokloridiliuoksessa ovat liuospuhdistuksen jälkeen tasolla 2 – 3 g/l, ja liuos johdetaan kuparielektrolyysiin.

- 5 Kun yksiarvoisen kuparikloridiliuoksen epäpuhtaustaso halutaan saada mahdollisimman matalaksi, esimerkiksi olemaan muutama mg/l tai sen alle, tavallisella hydroksidisaostuksella ei päästä tähän tasoon ilman, että epäpuhtauksien mukaan saostuu runsaasti kuparia.. On tietenkin selvää, että suurin osa metallisista epäpuhtauksista kannattaa saostaa tavanomaisilla
10 keinoilla, mutta lopullinen puhdistus on ollut ongelma, sillä esimerkiksi LME-A-tason katodikuparissa hyväksyttävä epäpuhtausmäärä on varsin pieni (BS 6017:1981).

Edellä kuvatun tyyppisissä prosesseissa lähtömateriaalina oleva kupari-
15 rikaste liuotetaan voimakkaaseen alkalikloridiliuokseen, jossa on esimerkiksi ainakin 200 g/l NaCl tai muuta alkalikloridia. Kupari ja epäpuhtausmetallit ovat tällöin liuoksessa kloridikomplekseina, joilla on yleensä negatiivinen varaus. Kupari on liuoksessa pääosin yksiarvoisena.

- 20 Artikkelissa Kekesi, T., Isshiki, M.: "Ultra high purification of copper chloride solutions by anion exchange", Hydrometallurgy 45 (1997), s. 345-361 on kuparin kloridiliuosten puhdistukseen ehdotettu anioninvaihtohartseja. Haittana on kuitenkin, että tarvitaan suuri määrä hartsia, monivaiheinen pesu epäpuhtausmetallien poistamiseksi hartsista ja erillinen vaihe esimerkiksi
25 lyijyn erottamiseksi.

Kelatoivia ioninvaihtimia on tutkittu mm. perusmetallien kuten sinkin, kadmiumin, kuparin ja nikkelin poistamiseksi metallien peittauksessa syntyvistä liuoksista. Erästä tutkimusta on kuvattu artikkelissa Koivula, R. et
30 al: "Purification of metal plating rinse waters with chelating ion exchangers", Hydrometallurgy 56 (2000) s. 93-108. Liuosten kloridipitoisuudet ovat olleet kuitenkin luokkaa milligrammoja litrassa.

US-patenttijulkaisussa 4,895,905 kuvataan menetelmää maa-alkali- tai raskasmetallien poistamiseksi väkevästä NaCl-liuoksesta kelatoivien hartsien avulla. Maa-alkali- ja raskasmetallien määrä ennen hartsikäsitteilyä oli
5 enimmillään noin sata mg/l ja käsittelyn jälkeen suurimmasta osasta metalleja määrää ei pystytty enää määrittämään. Pääasiallisesti patentissa on keskitytty hartsiin, jossa funktionaalisenä ryhmänä on alkyyliminofosfoni.

Keksinnön mukainen menetelmä kohdistuu epäpuhtausmetallien poistamiseen yksiarvoisen kuparin väkevästä kloridiliuoksesta tasolle, jossa
10 epäpuhtausmetallien määrä on vain muutamia milligrammoja litrassa. Epäpuhtausmetallien poisto suoritetaan ainakin osittain ioninvaihdon avulla, erityisesti kelatoivien ioninvaihtohartsien avulla. Väkevällä kloridiliuoksella tarkoitetaan liuosta, jossa alkalikloridin kuten natriumkloridin määrä on
15 vähintään 200 g/l. Kuparin, erityisesti yksiarvoisen kuparin, määrä liuoksessa on luokkaa 30 – 100 g/l. Erityisesti prosessissa, missä lopputuotteena saatava metallinen kupari muodostetaan saostamalla, on epäpuhtausmetallien määrä saatava alhaiseksi liuoksessa, josta saostus suoritetaan, sillä saostusvaiheessa epäpuhtaudet saostuvat kuparin mukana.

20 Keksinnön olennaiset tunnusmerkit käyvät esille oheisista patenttivaatimuksista.

Jos yksiarvoisen kuparin kloridiliuoksessa on mukana kaksiarvoista kuparia,
25 se poistetaan ensin jollakin sopivalla menetelmällä. Kuparirikasteen pääasialliset epäpuhtausmetallit ovat lähinnä sinkki, lyijy, nikkeli, rauta ja mangaani, ja ne esiintyvät kloridiliuoksessa kaksi- tai kolmiarvoisina. Pääosa kaksiarvoisista epäpuhtausmetalleista on edullisinta poistaa tavanomaisilla saostusmenetelmillä kuten hydroksidisaostuksena. Saostus voidaan
30 kuitenkin tehdä keksinnön mukaisen menetelmän yhteydessä siten, että liuokseen jää 0,1 – 1 g/l epäpuhtausmetalleja. Näin vältetään kuparin

saostuminen muiden metallien mukana, mikä aiheuttaa turhaa kiertoa ja kuparitappioita.

Epäpuhtausmetallien poistaminen kuparin kloridiliuoksesta muutamien milligrammojen tasolle suoritetaan kelatoivan ioninvaihtohartsin avulla. Ioninvaihtohartsin funktionaalisenä ryhmänä on edullisesti iminodietikkahapporyhmä tai aminofosfoniryhmä ($-\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-PO}_3\text{Na}_2$). Yhteisenä piirteenä näille on, että niissä on rengasrakenteinen styreeni-divinyylibentseenimatriisi sekä tietty funktionaalinen ryhmä, joka on selektiivinen tietyille metalleille. Funktionaalisessa ryhmässä olevan natriumin tilalle voi sitoutua jokin kaksi- tai kolmiarvoinen metalli, kuten juuri sinkki, lyijy, nikkeli, rauta ja mangaani. Koska hartsi ei sido yksiarvoista kuparia yhtä voimakkaasti, se jää kloridiliuokseen ja menee hartsin läpi. Hartsiin sitoutuneet metallit eluoidaan suolahapolla ja saatu liuos palautetaan prosessiin siten, että epäpuhtausmetallit päätyvät lopuksi saostusvaiheen kautta ulos prosessista.

Koska käytetty hartsi sitoo kaksiarvoisen kuparin suunnilleen yhtä voimakkaasti kuin epäpuhtausmetallit, on ilman hapettava vaikutus eliminoitava niin, että yksiarvoinen kupari ei pääse hapettumaan kaksiarvoiseksi.

Yksiarvoisen kuparin liukeneminen veteen perustuu kloridikomplekseihin, jolloin liuos on stabiili vain väkevässä kloridiliuoksessa, happamassa tai neutraalissa ympäristössä. Sen vuoksi on hartsissa emäliuoksena oleva prosessiliuos (yksiarvoisen kuparin kloridiliuos) ennen eluointia syrjäytettävä NaCl-liuoksella, ja vastaavasti ennen kuin hartsiin syötetään regeneroinnin jälkeen prosessiliuosta, hartsia sisältävä laitteisto on täytettävä emäksisen regenerointiliuoksen sijasta NaCl-liuoksella.

30

Olemme todenneet, että käyttämällä em. ioninvaihtohartsia yksiarvoisen kuparin kloridiliuoksen puhdistukseen on mahdollista saavuttaa liuoksessa

epäpuhtaustaso, joka vastaa katodikuparin LME-A-laadun tasoa tai on jopa sitä puhtaampaa.

Menetelmää kuvataan vielä oheisten esimerkkien avulla.

5

Esimerkki 1

Kokeet suoritettiin 50 ml:n byreteissä. Liuoksen syöttönopeus kolonnin läpi oli 300 ml/h. Ulos tulevasta liuosvirrasta otettiin näytteitä 1 tunnin välein. Kokeen jälkeen kolonnin läpi johdettiin 150 ml NaCl-liuosta, jonka jälkeen
 10 kolonni eluointiin 10 %:lla HCl-liuoksella kolmen tunnin ajan virtauksella 100 ml/h. Eluoinnin aikana otettiin 5 näytettä. Eluoinnin jälkeen kolonnin läpi johdettiin 150 ml vettä ja lopuksi hartsi regeneroitiin syöttämällä kolonnin läpi 300 ml NaOH-liuosta (NaOH = 80 g/l).

Puhdistettava liuos sisälsi lyijyä ja sinkkiä kumpaakin noin 200 mg/l sekä
 15 rautaa, mangaania ja nikkeliä kutakin noin 50 mg/l ja sen pH oli 6. Kuhunkin kolmeen kolonniin syötettiin samaa liuosta erillisillä letkupumpuilla.

Kokeissa käytettiin kolmea hartsia rinnakkaisissa kolonneissa. Yhteenvedo niiden perusominaisuuksista on esitetty taulukossa 1.

20 Taulukko 1. Kokeissa käytettyjen ioninvaihtohartsien ominaisuuksia

Hartsi	I	II	III
Matriisi	Styrene divinylbenzene	Styrene divinylbenzene	Styrene divinylbenzene
Funktionaalinen ryhmä	Iminodiacetic	-CH ₂ -NH-CH ₂ -PO ₃ Na ₂	Iminodiacetic
Ionimuoto	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺
Kapasiteetti, eq/l	≥ 1.25	≥ 1.0	≥ 1.0

Taulukko 2. Ioninvaihtokokeen tuloksia

KOE	NÄYTE	AIKA h/min	Cu	Zn	Pb	Fe	Mn	Ni
			g/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Hartsi I	Lataus	Lähtöliuos	52.8	203	140	49.0	37.8	36.6
	Lataus	1 h	52.0	<0.5	<1	2.9	<0.25	<0.5
	Lataus	2 h	53.9	<0.5	<1	3.1	0.51	<0.5
	Lataus	3 h	53.5	0.66	23.0	4.7	3.5	<0.5
	Suolapesu	Keräilynäyte	11.0	63.9	146	1.6	16.2	1.7
	Eluointi	15 min	0.447	907	124	416	1012	943
	Eluointi	30 min	0.516	3 355	1 466	209	132	227
	Eluointi	1 h	0.124	1 195	1 010	0.86	0.38	2.2
	Eluointi	2 h	0.035	352	69	0.34	<0.1	0.35
	Eluointi	3 h	0.010	166	2.4	0.39	<0.1	0.37
	Vesipesu	Keräilynäyte	0.003	144	<1	0.45	<0.1	<0.2
	Regenerointi	Keräilynäyte	0.001	1.4	<1	0.30	<0.1	<0.2
Hartsi II	Lataus	Lähtönäyte	52.8	203	140	49.0	37.8	36.6
	Lataus	1 h	52.6	<0.5	<1	1.4	<0.25	<0.5
	Lataus	2 h	51.5	<0.5	<1	7.6	<0.25	<0.5
	Lataus	3 h	53.3	<0.5	5.2	4.0	0.45	<0.5
	Suolapesu	Keräilynäyte	11.4	36.7	70.6	1.1	5.1	3.8
	Eluointi	15 min	1.06	4 130	570	11.4	2 120	3 610
	Eluointi	30 min	0.242	2 850	1 490	102	118	4.1
	Eluointi	1 h	0.064	465	1 500	17.8	<0.1	<0.2
	Eluointi	2 h	0.009	68.5	950	6.9	<0.1	<0.2
	Eluointi	3 h	0.002	11.1	1.6	1.2	<0.1	<0.2
	Vesipesu	Keräilynäyte	0.024	7.4	<1	0.44	<0.1	0.28
	Regenerointi	Keräilynäyte	0.002	2.5	<1	3.0	<0.1	<0.2
Hartsi III	Lataus	Lähtönäyte	52.8	203	140	49.0	37.8	36.6
	Lataus	1 h	35.3	<0.5	<1	1.2	0.25	<0.5
	Lataus	2 h	53.0	<0.5	5.5	3.7	1.1	<0.5
	Lataus	3 h	54.7	<0.5	35.7	2.9	6.7	<0.5
	Suolapesu	Keräilynäyte	13.1	31.0	45.8	1.6	7.7	0.7
	Eluointi	15 min	0.813	410	73.3	383	778	764
	Eluointi	30 min	0.931	2 395	1 620	133	135	165
	Eluointi	1 h	0.457	986	975	1.0	0.33	1.1
	Eluointi	2 h	0.190	379	111	0.51	<0.1	<0.2
	Eluointi	3 h	0.076	190	9.5	0.77	<0.1	<0.2
	Vesipesu	Keräilynäyte	0.019	360	3.4	0.25	<0.1	<0.2
	Regenerointi	Keräilynäyte	0.010	4.7	<1	0.40	<0.1	<0.2

Taulukosta 2 nähdään, että kaikki valitut hartsit pystyivät poistamaan
5 vaadittuja epäpuhtauksia. Parhaiten toimi hartsi II, joka pystyi tuottamaan
vaaditun puhtauden mukaista liuosta yli kahden tunnin ajan. Valitut hartsit
toimivat kupari(I)kloridi-natriumkloridiliuoksessa selvästi paremmin kuin muut

kokeillut hartsit, jotka eivät pystyneet toimimaan halutulla tavalla selektiivisesti.

Esimerkki 2

- 5 Pilotkoe suoritettiin lasikolonneissa, joiden ulkohalkaisija oli 70 mm (seinävahvuus 4.2 mm) ja korkeus 1000 mm (suora osa). Kolonnin kokonaistilavuus oli 3 litraa ja siihen laitettiin 2 litraa hartsia. Pilotissa käytettäväksi hartsiksi valittiin hartsi II. Kolonneja oli ajossa kaksi sarjassa ja virtaus tapahtui ylhäältä alas ilman välipumppausta. Kolonnien edessä oli
10 kuparilastuilla täytetty kolonni, jonka tarkoituksena oli pelkistää välivarastoinnin aikana hapettunut kupari yksiarvoiseksi.

- Aluksi molemmat kolonnit vaihdettiin kerran vuorokaudessa ja eluoiitiin. Myöhemmin kolonneista vain ensimmäinen otettiin eluointiin, jälkimmäinen
15 kolonni otettiin ensimmäiseksi ja jälkimmäiseksi kolonniksi otettiin valmiiksi eluoitu kolonni. Eluointiheyttä muutettiin niin, että se riippui syöttöliuoksen sisältämien epäpuhtauksien määrästä, ollen yleensä 2 - 3 vuorokautta.

- Ensimmäisessä koeajojaksossa käytetty rikaste sisälsi erittäin vähän nikkeliä
20 ja mangaania ja niinpä niiden pitoisuus ioninvaihdon syöttöliuoksessa oli alle analyysirajan. Sinkin pitoisuus syöttöliuoksessa vaihteli välillä 100 - 900 mg/l keskiarvon ollessa 340 mg/l. Lyijyn pitoisuus vaihteli välillä 3 - 70 mg/l keskiarvon ollessa 21 mg/l. Tuoteliuoksen sinkkianalyyseistä 80 % oli alle analyysirajan (0.5 mg/l) ja lyijyanalyyseistä 58 % (analyysiraja 1 mg/l).
25 Kuparioksiduulista pelkistetyn kuparituotteen analyyseissä sinkki oli tyypillisesti alle 1 ppm ja lyijy alle 0.5 ppm.

- Toisessa koeajojaksossa käytettiin rikastetta, jossa lyijypitoisuus on noin kaksinkertainen verrattuna ensinnä käytettyyn rikasteeseen. Muiden
30 ioninvaihdon kannalta merkityksellisten epäpuhtauksien pitoisuudet eivät oleellisesti poikenneet edellisestä jaksosta.

Syöttöliuoksen sinkkipitoisuus vaihteli tällä jaksolla välillä 120 - 920 mg/l ollen keskimäärin 390 mg/l. Lyijypitoisuus oli jakson alussa 75 mg/l, nousten jakson lopussa arvoon 440 mg/l. Nikkeli oli edelleen alle analyysirajan, 0.5 mg/l, mangaanipitoisuus oli välillä 0.1 - 1.2 mg/l.

5

Tuoteliuoksen sinkkianalyyseistä 95 % oli alle analyysirajan (0.5 mg/l) ja lyijyanalyyseistä 42 % (analyysiraja 1 mg/l). Nikkeli- ja mangaanipitoisuudet olivat edelleen hyvin alhaiset.

Kuparioksiduulista pelkistetyn kuparituotteen analyyseissä sinkki oli
10 keskimäärin 1.3 ppm ja lyijy 0.55 ppm eli kuparituote oli LME A-laatua.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä metalliepäpuhtauksien poistamiseksi kloridipohjaisessa kuparin talteenotto-prosessissa, **tunnettu** siitä, että metalliepäpuhtauksia poistetaan yksiarvoisen kuparin väkevästä kloridiliuoksesta käyttämällä kelatoivia ioninvaihtohartseja.
5
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihtohartsissa on rengasrakenteinen styreeni-divinyylibentseenimatriisi.
10
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihtohartsin funktionaalinen ryhmä on iminodietikkahapporyhmä.
15
4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihtohartsin funktionaalinen ryhmä on aminofosfoniryhmä.
5. Jonkin edellä olevan vaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että poistettava metalliepäpuhtaus on yksi tai useampi ryhmästä sinkki, nikkeli, lyijy, rauta ja mangaani.
20
6. Jonkin edellä olevan vaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että väkevän kloridiliuoksen alkalikloridipitoisuus on vähintään 200 g/l.
25
7. Jonkin edellä olevan vaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että yksiarvoisen kuparin määrä puhdistettavassa liuoksessa on 30 – 100 g/l.
30

8. Jonkin edellä olevan vaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että epäpuhtausmetallien poisto suoritetaan happamassa miljöössä.
- 5 9. Jonkin edellä olevan vaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että epäpuhtausmetallien poisto suoritetaan neutraalissa miljöössä.
- 10 10. Jonkin edellä olevan vaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hartsissa emäliuoksena oleva kuparipitoinen kloridiliuos ennen eluointia syrjäytetään NaCl-liuoksella ja hartsin regeneroinnissa käytettävä emäksinen liuos syrjäytetään NaCl-liuoksella ennen kuparipitoisen kloridiliuoksen syöttöä hartsiin.
- 15 11. Menetelmä metalliepäpuhtauksien poistamiseksi kloridipohjaisessa kuparin talteenotto-prosessissa, **tunnettu** siitä, että pääosa yksiarvoisen kuparin väkevän kloridiliuoksen metalliepäpuhtauksista poistetaan hydroksidisaostuksella pitoisuuteen 0,1 – 1 g/l minkä jälkeen loppupuhdistus tehdään ioninvaihdolla.
- 20 12. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ioninvaihdolla poistetaan epäpuhtaudet kuparin väkevästä kloridiliuoksesta vähintään tasoon, joka vastaa katodikuparin LME A-laadun epäpuhtaustasoa.
- 25 13. Menetelmä kuparin raaka-aineen liuottamiseksi vastavirtaliuotuksena voimakkaalla natriumkloridi-kuparikloridiliuoksella useammassa vaiheessa yksiarvoisen kupari(I)kloridiliuoksen muodostamiseksi ja liuoksen puhdistamiseksi, joka puhdas kuprokloridiliuos saostetaan alkalihydroksidin avulla kuparioksiduuliksi ja oksiduuli pelkistetään edelleen elementtikupariksi, ja kuparioksiduulin saostuksen yhteydessä muodostuva natriumkloridiliuos käsitellään edelleen
- 30

kloorialkalielektrolyysissä, **tunnettu** siitä, että yksiarvoisen kupari(I)-kloridiliuoksen puhdistus metalliepäpuhtauksista suoritetaan ainakin osittain käyttämällä kelatoivia ioninvaihtohartseja.

5 PATENTKRAV

1. Förfarande för avlägsnande av metallföreningar i en kloridbaserad process för utvinning av koppar, **kännetecknat av** att metallföreningar avlägsnas från en koncentrerad kloridlösning av envärd koppar genom att använda jonbyte kelaterande jonbytesthartser.
10
2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat av** att jonbytesthartset innehåller en styren-divinylbensenmatris med ringstruktur.
15
3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat av** att den funktionella gruppen i jonbytesthartset är en iminodiättiksyragrupp.
4. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat av** att den funktionella gruppen i jonbytesthartset är en aminofosfongrupp.
20
5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat av** att metallföreningen som skall avlägsnas är en eller flera av gruppen zink, nickel, bly, järn och mangan.
25
6. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat av** att alkalikloridhalten i den koncentrerade kloridlösningen är minst 200 g/l.
7. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat av** att mängden av envärd koppar i lösningen som skall renas är 30 – 100 g/l.
30

8. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat av** att avlägsnandet av föroreningsmetallerna utförs i sur miljö.
- 5
9. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat av** att avlägsnandet av föroreningsmetallerna utförs i neutral miljö.
- 10
10. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat av** att den kopparhaltiga kloridlösningen som utgör moderluten i hartset förträngs med en NaCl-lösning före elueringen och den basiska lösning som används vid regenereringen av hartset förträngs med en NaCl-lösning innan den kopparhaltiga klorid-lösningen tillförs hartset.
- 15
11. Förfarande för avlägsnande av metallföroreningar i en kloridbaserad process för utvinning av koppar, **kännetecknat av** att huvuddelen av metallföroreningarna i den koncentrerade kloridlösningen av envärd koppar avlägsnas genom hydroxidutfällning till en halt av 0,1 – 1 g/l och resten genom användning av jonbyte.
- 20
12. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat av** att genom jonbyte avlägsnas föroreningarna från den koncentrerade kloridlösningen av koppar åtminstone till en nivå som motsvarar föroreningsnivån i katodkopparn av LME A- kvalitet.
- 25
13. Förfarande för upplösning av råämnet för koppar som motströmsupplösning med en stark natriumklorid-kopparklorid-lösning i flera steg för att bilda en envärd koppar(I)kloridlösning och rening av lösningen, vilken rena kuprokloridlösning utfälls med hjälp av alkalihydroxid till kopparoxidul och oxidulen reduceras vidare till
- 30

elementär koppar, och den natriumkloridlösning som bildas i samband med utfällningen av kopparoxidulen behandlas vidare i kloralkalielektrolysen, **kännetecknat av** att reningen av den envärda koppar(I)kloridlösningen från metallföreningar utförs åtminstone delvis genom att använda kelaterande jonbytेशartser.

5

