

(19)



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 750025 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **750025**

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

C05D 9/00

C22B 19/20

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **07.01.1975**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **07.01.1975**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **08.07.1976**

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

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Jackson, David Arthur, 330 West Diversey Parkway Chicago, Ill., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Jackson, David Arthur, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarekatu 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä jarosiitin käsittelymiseksi ja sen valmistamiseksi

Förfarande för behandling av jarosit och dess produktion

David Arthur Jackson
330 West Diversey Parkway
Chicago, Illinois 60657
U.S.A.

Z minkä
↓

Menetelmä jarosiitin käsittelymiseksi ja sen valmistamiseksi. -
Förfarande för behandling av jarosit och dess produktion.

Jarosiittijätettä, jota saadaan esimerkiksi saostettaessa kompleksista emäksistä rautasulfaattia rauta- ja sinkki- ja/tai muiden metallisulfaattien liuoksista ammonium- ja/tai kaliumionien läsnäollessa sinkin elektrolyyttisessä puhdistuksessa ja joka aikaisemmin suuressa määrin joutui hukkaan, voidaan esillä olevan keksinnön mukaan käyttää keinolannoitteen eräänä ainesosana. Jarosiitti-keinolan-
noitevalmistus voidaan yhdistää metallinpuhdistusprosessiin käyttämällä reagensseja, jotka antavat sekä ammonium- että kaliumioneja hajotessaan metallisulfaattiliuokseen, jolloin muodostuu ammonium- ja kaliumjarosiittia. Huomattava osa raudasta voidaan erottaa jarosiittijäännöksestä ja saada oksidina tai metallina. Mineraalifosfaattia
2 esimerkiksi kivalejista tai luita voidaan käsitellä rikkihapolla, jota saadaan sinkin puhdistuksessa, esimerkiksi pasutettaessa sinkkimalmi-
konsentraattia, superfosfaatin muodostamiseksi, joka sen jälkeen
— voidaan sekoittaa jarosiittijätteisiin tai siitä saatuihin sulfaattisuolasivutuotteisiin voimakkaamman keinolannoitteen valmistamiseksi. Rautaa voidaan saada oksidina erotettua rautasulfaattia kuivattaessa ja pasutettaessa, jolloin poistetaan haihtuvat aineet, ja metallista rautaa voidaan valmistaa tämän oksidin pelkistyksellä.

?

| Sen johdosta, että jarosiittijäännöksiä valmistetaan useissa kemial-

750025

2 | lisissä prosesseissa, ja tällöin pääasiassa metallinpuhdistuksessa, selostetaan esillä olevaa keksintöä sinkin elektrolyyttisen puhdistuksen yhteydessä, mikä prosessi vaatii raudan erottamista sinkistä.

2 Eräänä vaiheena sinkin elektrolyyttisessä puhdistuksessa sinkkimalmi-konsentraatista erotetaan rauta, jota tavallisesti esiintyy huomattavassa määrässä, sinkistä kompleksisen emäksisen rautasulfaatin erottamiseksi rauta- ja sinkkisulfaattista (ynnä pienemmistä määristä muita ainesosia) ammonium-, kalium- tai natriumionien läsnäollessa. Nämä rautasulfaattiyhdisteet muistuttavat paljon luonnossa olevaa jarosiittia, ja niitä kutsutaan seuraavassa jarosiitti-jäännöksiksi. Se mitä kutsutaan "jarosiitti-prosessiksi" sinkin puhdistuksessa on selostettu kirjassa, joka on julkaistu nimellä Aime World Symposium on Mining & Metallurgy of Lead & Zinc, volum II, Extractive Metallurgy of Lead and Zinc, jonka on julkaissut v. 1970 American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc. Library of Congress Catalogue Card Number 78-132405, alkaen sivulta 229. Saostus rauta-sinkki-erotusprosessissa antaa tulokseksi jarosiittia, ts. tämä on jarosiittiprosessi, ja sitä on myös selostettu USA-patentissa 3.434.947, mihin tässä yhteydessä viitataan.

Jarosiittijäännöksiä on näihin saakka pidetty täysin käyttökelvottomana jäännöstuotteena, jolle ei ole ollut mitään käyttöä. Koska tätä tuotetta on saatu suuria määriä, on sen hävittäminen aiheuttanut probleemeja, mikä on vaatinut ylimääräistä henkilökuntaa, kaatopaikkojen käyttöä sekä huomattavia kustannuksia materiaalin käsittelyn yhteydessä.

2 Ammoniumjarosiitti, jota saadaan separoimiserotuksessa ammoniumionien läsnäollessa, voidaan esittää kaavalla: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$. Paitsi jarosiitissa olevaa ammoniakkia ja rautaa, sisältää jäte myös sinkkiä, mangaania ja tavallisesti kuparia sekä muita metalleja. Nämä aineet ovat hyödyllisiä kasviravinneaineita, ja jarosiittijätteet ovat arvokas ainesosa keinolannoitteessa. Näiden jätteiden arvon havaitseminen on aiheuttanut sen, että ongelmallinen ja näihin saakka hylätty sivutuote on tullut hyödylliseksi ja arvokkaaksi materiaaliksi.

Esillä olevan keksinnön päätarkoitus on aikaansaada jarosiittijätteidensä hyväksikäyttö, ja samalla ratkaista näiden jätteiden hävittämisestä johtuvat ongelmat. Erityisesti on esillä olevan keksinnön kohteena näihin asti hylätyn materiaalin käyttö kasvien ravinneaineena sekä

raudan talteenotto jätteestä.

Vielä eräänä keksinnön tarkoituksena on saada aikaan modifioitu jarosiittiprosessi sinkin elektrolyytisessä puhdistuksessa, jolloin käyttökelpoisen jarosiittijäte - lannoitusaineen valmistus yhdistetään tunnettuun puhdistusmenetelmään, ja jolloin valmistetaan lannoitetta, joka on ylivoimaisesti parempi ravintoarvoltaan verrattuna näihin asti saatuihin jarosiittijätteisiin. Lähemmin määriteltynä tulevat emäksiset rautasulfaatti-jarosiitit saostetuiksi liuoksista, jotka sisältävät sekä ammonium- että kaliumioneja, raaka-aineista, jotka liittyvät puhdistusprosessiin ja jolloin saadaan ammonium- ja kaliumjarosiitteja, joilla on parempi kasviravinnearvo. Lisäämällä superfosfaattia valmistetaan lannoitetta, joka sisältää nitrogeeniä, fosforia ja kaliumia sekä hyödyllisiä metallisia jälkiaineita. Rikkihappoa, jota muodostuu sivutuotteena sinkkimalmi-konsentraatteja pasutettaessa, voidaan käyttää käsiteltäessä kaliumfosfaattia tai luufosfaattia superfosfaatin valmistamiseksi yhdistetyssä keinolannoiteainetuotannossa ja puhdistusprosessissa.

Eräs toinen kohde, joka on tärkeä tietyillä aloilla, on prosessiveden talteenotto ja sen uudelleen käyttö. Keksinnön erään toisen aspektin mukaan otetaan rauta talteen jarosiittijätteestä liuenneen sulfaattiliuoksen fraktiokiteyttämisessä, jolloin loppu raudasta jää jäännökseen käytettäväksi keinolannoitteessa. Erotettua rautasulfaattia voidaan käsitellä edelleen raudan valmistamiseksi.

Keksinnön muut tarkoitukset ja edut käyvät selville seuraavasta selityksestä.

Kuvio 1 esittää prosessikaaviota, joka havainnollistaa keinolannoiteaineen ja rautaoksidin valmistusta sinkin elektrolyytisessä puhdistuksessa, jolloin saadaan jarosiittisakkaa.

Kuvio 2 on samanlainen prosessikaavio kuin kuvio 1 ja esittää menetelmän laajuutta ja suoritusta arvokkaiden sivutuotteiden, erityisesti raudan ja veden saamiseksi.

Prosessissa sinkin valmistamiseksi ja puhdistamiseksi, kuten esim. USA-patentissa 3.434.947 on selostettu, pasutetaan sinkkisulfidimalmikonsentraatit kalsinoidun tuotteen valmistamiseksi. Kalsinoitu tuote, joka sisältää rautaa ja muita metalleja sekä sinkkiä, käsitellään neutraalilla uutoksella H_2SO_4 :llä sellaisissa olosuhteissa, että mahdollisimman vähän rautaa liukenee, minkä jälkeen liuos puhdistuksen jälkeen elektrolysoidaan ja erotetaan jätteestä. Jäännös, joka sisältää sinkkiä ja rautaa sekä muita metalleja, käsitellään voimakkaalla happouutoksella. Tässä prosessissa hajoavat sinkkiferriitit, ja se loppujäännös, joka sisältää sinkkimalmista saatua lyijyä ja hopeaa, poistetaan tässä vaiheessa. Sinkki, kupari, kadmium ja rauta liukenevat lämpimässä happo-uutoksessa. Jäljellä oleva ja tärkeä vaihe sinkin valmistuksessa ja puhdistusprosessissa on raudan ja sinkin erottaminen tästä liuoksesta. Tällöin saadaan jarosiittisakkaa.

Samalla kun lämpötila pysytetään noin $95^{\circ}C$:ssa lisätään neutraloimisainetta vähitellen dekanteroituu happameen sulfaattiliuokseen. Tämä neutralointiaine voi olla sinkkioksidia. Kolmesta neljään tunnin aikana ja pysyttäen liuoksen maksimaalisen happamuuden pH-arvossa 1,5, saostuu rauta emäksisenä sulfaattina. Tämä saostuminen on käytännöllisesti katsoen täydellinen, ja presipitaatti on kiteistä ja niin muodoin helposti poistettavissa, kun saostus suoritetaan lisätyn ionin läsnäollessa, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää kalumin, natriumin tai ammoniumin. Saatu liuos kierrätetään uudelleen neutraalissa uutostenesteessä, ja se kiinteä presipitaatti, jota tässä kutsutaan "jarosiittijätteeksi", jää jäljelle jäteaineena.

Esillä olevan keksinnön mukaan voidaan tällä tavalla valmistettuja jarosiittijätteitä, jotka valmistetaan niin kutsutulla jarosiittimenetelmällä elektrolyytisesti puhdistamalla sinkkiä, ja joita on selostettu ja havainnollistettu kuvioiden 1 ja 2 esittämien prosessikaavioiden avulla, käyttää keinolannoitteena, tai niitä voidaan käyttää rikastetun keinolannoitetuotteen ainesosana, tai niitä voidaan käyttää sekä lähteenä raudan talteenottamiseksi että keinolannoitettujen tuotteiden valmistamiseksi.

Jos selostetussa prosessissa kompleksisen emäksisen rautasulfaatin saostaminen suoritetaan rauta- ja sinkkisulfaattiliuoksessa ammoniumionien läsnäollessa, saadaan ammonium-jarosiittia. Jos halutaan saada

ainakin yksi osa kaliumia jarosiittijätteisiin, niin voidaan kalium-ionilähde, joka on yhteydessä elektrolyyttiliuokseen, lisätä yhdessä ammoniumionien kanssa liuokseen, mikä tällöin tapahtuu osana rautasinkki-erotusprosessia, jolloin saadaan ammonium- ja kaliumjarosiitin yhteispresipitaatti.

Kaliumin lisäämiseksi keinolannoitetuotteeseen voidaan, mikäli halutaan, kaliumlähteeksi lisätä potaskaa normaaleihin ammoniumjarosiittijätteisiin. Fosfaattien ja superfosfaatin aikaansaamiseksi voidaan myös käyttää ammonium- ja/tai kaliumjarosiitin sekoitusta. Sopivimmin suunnitellaan rikastetun keinolannoitetuotteen valmistus etukäteen, ja sen valmistusprosessi yhdistetään jarosiittiprosessiin sinkin elektrolyyttisessä puhdistuksessa. Jarosiitin valmistuksen yhteydessä voidaan valmistaa superfosfaattia käsiteltäessä kalsiumfosfaattia tai luufosfaattia rikkihapolla, jota muodostuu sivutuotteena sinkkimalmikonsentraattia pasutettaessa, ja täten saatu superfosfaatti voidaan sekoittaa jarosiittijätteisiin. Saatu tuote voidaan kuivata ja pakata lähetystä varten. Jos halutaan, voidaan potaskaa tai vastaavaa kaliumlähdettä lisätä keinolannoitetuotteeseen.

Raudan osuuden vähentämiseksi keinolannoitetuotteessa, voidaan jarosiittijäte hajottaa riittävällä hapankäsittelyllä, jolloin emäksinen sulfaatti hajotetaan. Liuos, joka sisältää rauta- ja ammonium- sekä muita metallisulfaatteja, lämmitetään veden poistamiseksi siitä ja osan rautasulfaattista fraktiokiteyttämiseksi. Liuos, joka on tasapainossa, ja joka sisältää pääasiallisesti sulfaatteja, ja jossa likimääräiset osuudet ovat 50 % ammoniumia, 30 % sinkkiä ja 20 % rautaa, dekanteroidaan ja kuivataan tämän jälkeen niin, että saadaan keinolannoitetta. Poistettu kiinteä rautasulfaatti saadaan talteen arvokkaana tuotteena.

Jos halutaan, voidaan täten saostettu rautasulfaatti kuivata ja pasuttaa haihtuvien aineiden poistamiseksi, ja tällöin saadaan rautaksidia arvokkaana sivutuotteena.

Kuvio 1 esittää tunnettua jarosiittiprosessia elektrolyyttisessä puhdistuksessa, jonka tuloksena saadaan poistettuja ammoniumjarosiittijätteitä. Esillä olevan keksinnön mukaan käsitellään nämä jätteet rikkihapolla, jota saadaan happolaitoksesta puhdistusprosessissa, jotta kiinteät ainesosat tällöin liukenisivat, minkä jälkeen rauta-

sulfaatti saostetaan fraktiokiteytyksellä. Emävesi, eli rauta-, sinkki- ja ammoniumsulfaattien liuos yhdessä muiden suolojen jätemäärien kanssa kuumennetaan veden haihduttamiseksi ja kuivan lannoiteaineen valmistamiseksi. Rautasulfaatti, joka poiskiteytetään, kuivataan ja pasutetaan rautaoksidin valmistamiseksi.

Kuten kuviossa 2 on esitetty, voidaan rautaoksidi, jota saadaan pasutettaessa rautasulfaattikiteitä, pelkistää metalliseksi raudaksi käsittelemällä luonnonkaasulla, hiilellä tai vedyllä tunnettuun tapaan saatavilla olevista lähteistä. Riippuen käytetystä menetelmästä saadaan rautajauhetta tai rautasientä.

Lopuksi, prosessikaavion mukaan, saadaan jarosiittijätteen käsittelyn tulokseksi arvokkaita komponentteja ilman poisheitettäviä jäännöksiä. Talteen saadaan huomattavia määriä korkealaatuista rautaa, ja sulfaattituotteita käytetään keinolannoiteaineina. Vesiköyhillä alueilla saadaan vesi talteen eri prosesseista, joissa vettä käytetään niin, että koko sinkinpuhdistuslaitos tulee oleellisesti itsekannattavaksi veden suhteen.

On ilmeistä, että esillä olevan keksinnön mukaan saadaan aikaan, että materiaalia, jota tähän saakka on pidetty täysin käyttökelvottomana, voidaan käyttää hyödyksi. Tällä tavalla tulee jätemateriaali keksinnön mukaan uudelleen kiertoon, ja ympäristön saastumiselta vältytään.

Keksinnön avulla ratkaistaan jarosiittijätteen hävittämisestä aiheutuva probleema, joka näihin saakka on aiheuttanut huomattavia kustannuksia ja joka on vaatinut suuria maa-alueita jätteen poistamista varten sekä merkinnyt maaperän ja pohjaveden saastumisen vaaraa.

Vaikka keksintö on suoraan kohdistunut jarosiittijätteen käyttöön, niin sisältää keksintö myös vaihtoehtoisia prosesseja ja sivutuotteita. Raudan saanto voidaan toteuttaa käyttämällä rautasulfaattikiteitä sellaisenaan, rautaoksidina tai metallisena rautana jauheen tai sienen muodossa. Keinolannoiteaine voidaan saada emävetenä fraktiokiteyttämisen prosessista, jolloin se on juoksevaa lannoitetta, tai kuiva-aineena, joka on valmistettu tästä liuoksesta. Tämä keinolannoiteaine sisältää kaliumia, jos kaliumia on lisätty ammoniakkiin jarosiitin saostuksessa. Kuiva keinolannoite voi olla rikastettu sekoittamalla siihen superfosfaattia ja potaskaa täydellisemmän kasvien keinolannoiteaineen valmistamiseksi.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä ammoniumjarosiitin, kaliumjarosiitin tai ammonium-kaliumjarosiitin käsittelymiseksi, jotka ovat erottuneet jarosiittiprosessissa sinkin puhdistamiseksi, jossa kalsinoidun sinkkimalmirikasteen neutraaliuutosta saatu jäte on uutettu kuumalla hapolla, johon on lisätty neutralointiainetta sekä ammonium tai/ja kaliumionien läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että vielä märkä jarosiitti liuotetaan rikkihapolla ja että tämän jälkeen liuos fraktiointikiteytetään rautasulfaatin pääosan erottamiseksi sekä emäliuoksen aikaansaamiseksi, joka sisältää kasvislannoitteina arvokkaita liuennneita aineita.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fraktiointikiteytyksessä erotettu rautasulfaatti kuivataan ja pasutetaan rautaoksidiksi.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pasutuksessa saatu rautaoksidi pelkistetään metalliseksi raudaksi.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fraktiointikiteytyksessä saadun emäliuoksen vesi haihdutetaan kuivan lannoiteaineen muodostamiseksi, joka pääasiassa sisältää ammonium- tai/ja kalium-, sinkki-, rauta-, mangaani- ja hivenaineiden sulfaatteja.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosfaatteja sisältävien raaka-aineiden, kuten fosfaattikiven tai luuaineksen, käsittelyssä aikaisemmissa sinkin puhdistusvaiheissa muodostuneen rikkihapon kanssa muodostunut superfosfaatti lisätään emäliuoksesta saatuuun kuivaan lannoiteaineeseen.

Fig. 1

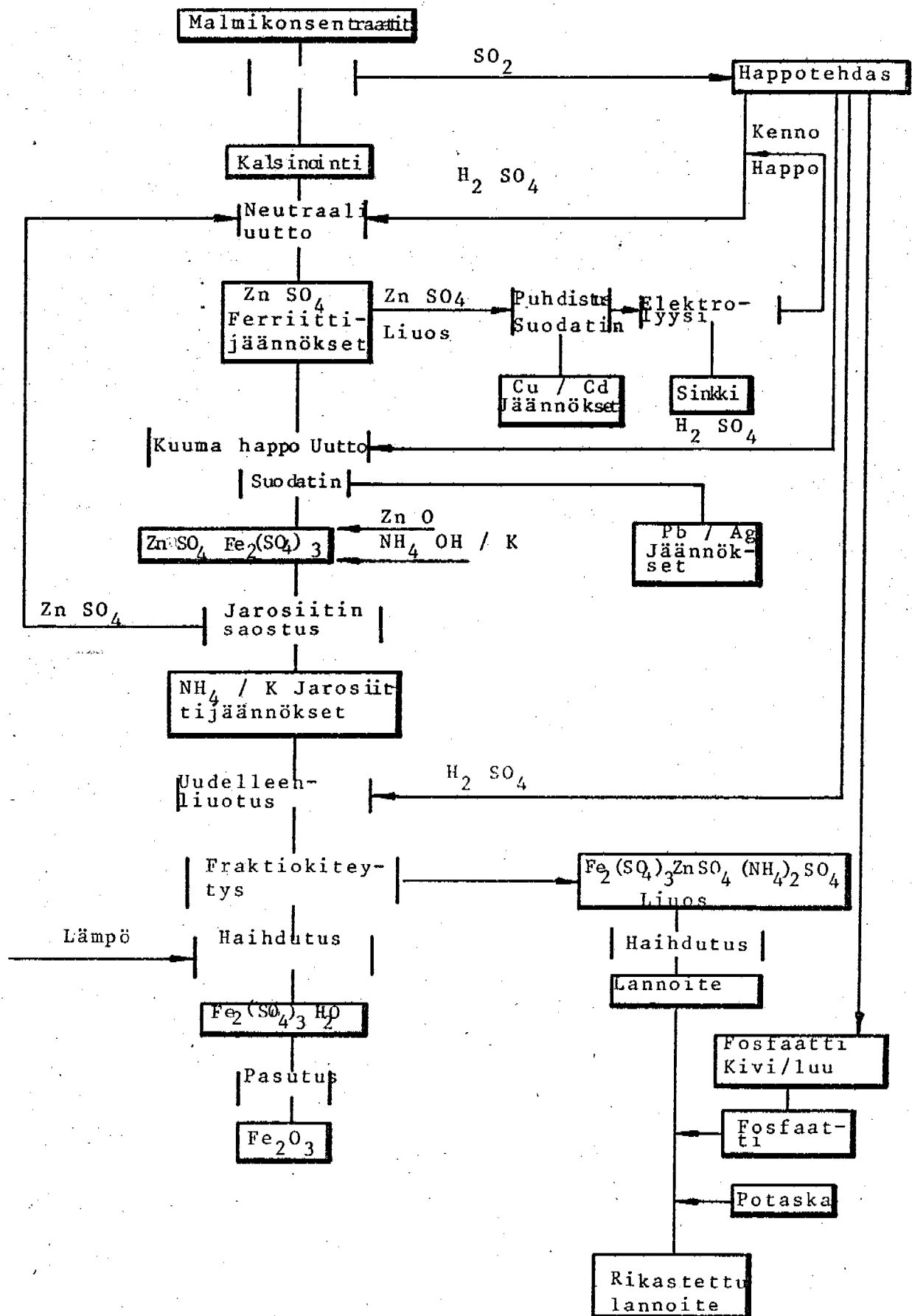
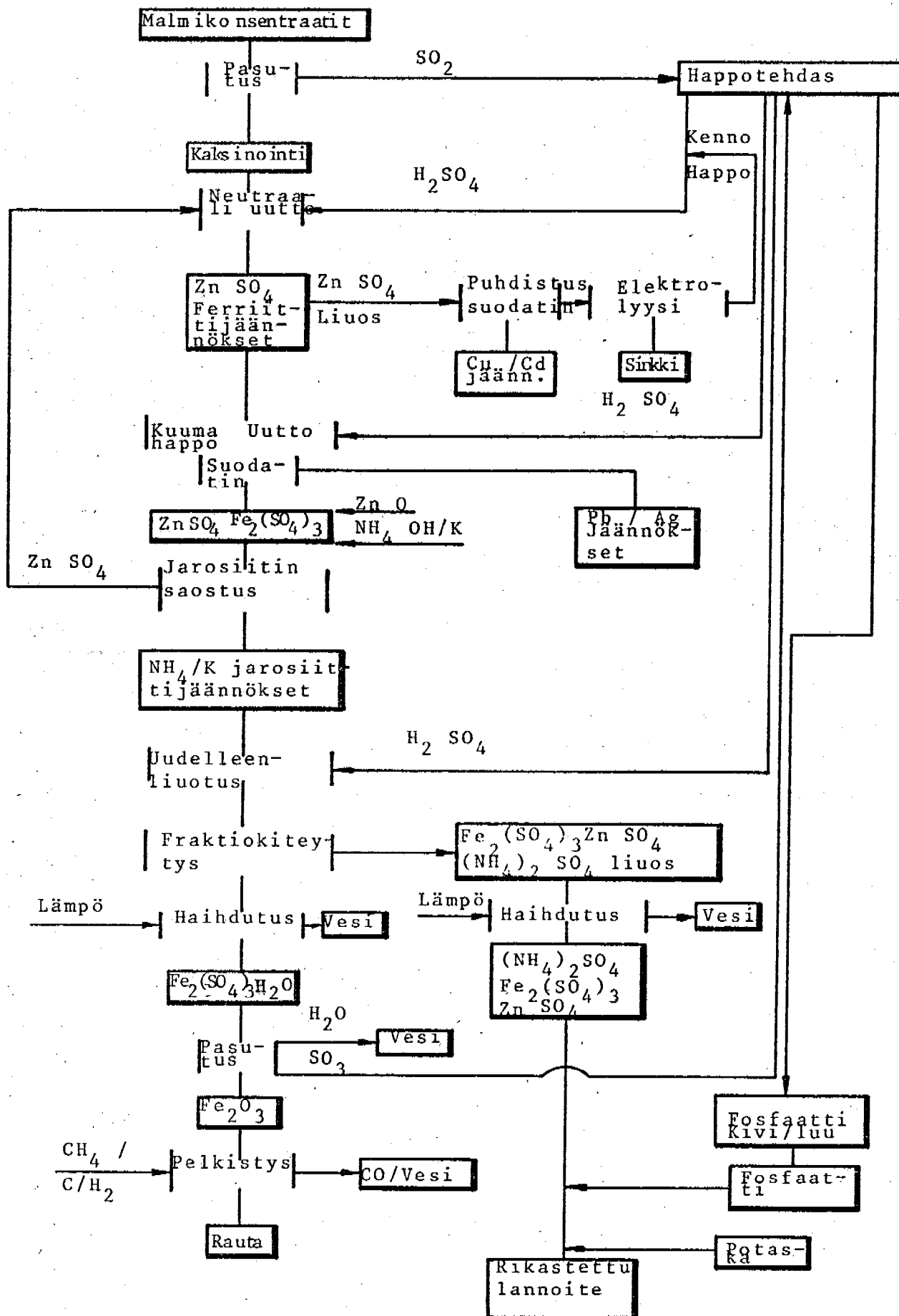


Fig.2



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

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

Suomi - Finland

Iso-Britannia - Storbritannien

Norja - Norge

Ranska - Frankrike

Ruotsi - Sverige

Saksa - BRD - Tyskland

Sveitsi - Schweiz

Tanska - Danmark

USA

3.232 738 (71-25) 3 493 865 (c 22 b 19/22) ja
3 684 496 (c 22 b 19/20)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

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

13.11.81

Kaija Karu

Allekirjoitus