

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 771648 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 771648

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C22B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **24.05.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **24.05.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **10.12.1977**

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

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

09.06.1976 DE 2625771

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Preussag Aktiengesellschaft Metall, Rammelsberger Strasse 2 D-3380 Goslar, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Hanusch, Kunibert, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Ensslin, Fritz, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä sinkkielektrolyysistä saatujen rautapitoisten jäännösten käsittelemiseksi uuttamalla vedellä paineenalaisena

Förfarande för bearbetning av järnhaltiga rester från zinkelektrolys medelst urlakning med vatten under tryck

77/648

Preussag Aktiengesellschaft Metall, Rammelsberger Strasse 2,
D-3380 Goslar, Länsi-Saksa.

Menetelmä sinkkielektrolyysistä saatujen rautapitoisten jäännösten käsittelymiseksi uuttamalla vedellä paineenalaisena - Förfarande för bearbetning av järnhaltiga rester från zinkelektrolys medelst urlakning med vatten under tryck

Keksintö kohdistuu menetelmään sinkkielektrolyysistä saatujen rautapitoisten jäännösten käsittelymiseksi uuttamalla vedellä paineen avulla.

Elektrolyyttisessä sinkin talteenotossa uutetaan ensin pauttamalla oksidiksi muutettu sinkkimalmi rikkihappoisella sinkkisulfaattiliuoksella (kennohapolla) talteenotettavan sinkin saamiseksi liuokseen.

Tässä uutossa siirtyy käytetyn lämpötilan ja happopitoisuuden mukaan enemmän tai vähemmän rautaa liuokseen. Tämä rauta saostetaan seuraavassa uutოსliuoksen puhdistuksessa erillisessä vaiheessa oksihydraattina ja/tai emäksisenä rautasulfaattina (jarosiitti, glockeriitti). Sakka poistetaan yhdessä varsinaisen uutოსjännöksen kanssa, joka sisältää huomattavan määrän sinkkiä happoihin vaikeasti liukenevana sinkkiferriittinä $ZnO \cdot Fe_2O_3$, uutოსkierrosta kiinteäaine/

neste-eroituksen avulla. Tätä sekatuotetta, joka sisältää myös kaiken malmin happoihin liukenemattoman malmikiven, kutsutaan seuraavassa lyhyesti rautajäännökseksi.

Tähän rautajäännökseen on rikastunut kaikki malmissa oleva lyijy lyijysulfaattina sekä kaikki jalometallit. Tästä jäännöksestä on löydettävissä lisäksi happoon liukenemattomat sinkki-, kupari- ja kadmiumyhdisteet ja -epätäydellisen pesun vuoksi - myös sinkki-sulfaattia.

Tämän rautajäännöksen varastoiminen kasoihin aiheuttaa ympäristönsuojauksyistä huomattavia vaikeuksia. Koska se ilmaston vaikutuksesta luovuttaa sekä sinkkiä että vapaata rikkihappoa perustansa, on sen käsittely käyttökelpoisiksi tai varastoitaviksi tuotteiksi yhä ankarammaksi muodostuvan lainsäädännön vuoksi vaikea probleema.

Useimmissa tunnetuissa menetelmissä sinkin talteenotosta saatujen uutosjäännösten käsittelemiseksi pyritään suurentamalla uutosaineen happopitoisuutta, nostamalla uutoslämpötilaa ja pidentämällä uutosaikaa saavuttamaan parantunut sinkin uuttautuminen. Kuitenkaan ei malmin pyörrekerrospasutuksessa muodostuvia sinkki-rautakaksoisoksideja (ferriittejä) eikä sinkkisilikaatteja voida tällaisessa tehostetussa uutuskäsittelyssä hajoittaa täysin tai tämä onnistuu vain osittain.

Saksalaisessa patenttikirjoituksessa 1 161 433 esitellään menetelmä sinkin talteenottamiseksi pasutetun sinkkivälkkeen rikkihappouutosta saadusta sinkkiä ja rautaa sisältävästä jäännöksestä, jolloin jäännöstä uutetaan useammassa vaiheessa rikkihapon vesiliuoksella kohotetussa lämpötilassa ja paineessa. Tunnetussa menetelmässä käytetään ensimmäisessä uutosvaiheessa pelkistysainetta määrä, joka riittää vähintään osan jäännöksessä olevan raudan pelkistämiseen kaksiarvoiseksi. Huolimatta siitä, että tällöin on kyse monivaihemenetelmästä, on rikkihapon käyttö pakollinen.

Keksinnön perustana on nyt parannetun menetelmän aikaansaaminen sinkkielektrolyysistä saadun rautajäännöksen uuttamiseksi vedellä paineenalaisena, jolloin syövyttäviä uutosaaineita käyttämättä muutetaan rautajäännöksessä oleva sinkki suurena saantona - myös sinkkiferriitti - liukenevaan muotoon sekä esiintyvät kupari ja kadmium ja lopuksi pääosa raudasta muutetaan käyttökelpoiseen muotoon.

Tämä tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaan siten, että rautajäännöstä käsitellään paineastiassa vedellä 250-400°C:n lämpötilassa, lisäten haluttaessa hapetusainetta mukanaolevien kuparin ja kadmiumin sulfidien hapettamiseksi, jäädyttämisen jälkeen uutto jaetaan uutosliuokseksi ja kiinteäksi jäännökseksi ja rautajäännöksen sisältämä sulfaatti lähes kokonaisuudessaan liuenneena yhdessä sinkin, kuparin ja kadmiumin pääosan sekä kaiken ammoniumsulfaatin sisältämän ammoniakkin käsittävän uuttausliuoksen kanssa johdetaan takaisin sinkin talteenottoon.

Suodattamalla tai linkoamalla talteenotettu kiinteä jäännös on tummanpunaista, hematiittista rauta-III-oksidin helposti laskeutuvana jauheena sisältäen lähes kaiken hopean ja lyijyn sulfaattina.

Uutosprosessista saatu uuttausliuos sisältää lukuunottamatta sulfaatiksi sidottua lyijyä lähtömateriaalin sulfaatti-ionit vesiliukoisina sinkki-, kadmium- ja kuparisulfaattina sekä vapaata rikkihappoa. Tämän uutosliuoksen rautapitoisuus riippuu muodostuneen vapaan rikkihapon pitoisuudesta ja siten käytetyn rautajäännöksen emäksisyysasteesta ja reaktioon lisäystä vesimäärästä.

Menetelmässä siirtyy uutosliuokseen sulfaatteina:

60-90 % sinkistä

15-70 % kuparista

35-50 % kadmiumista

5-15 % raudasta

sekä ammonium kokonaisuudessaan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:nä

Uutosjäännös sisältää:

85-95 % raudasta Fe_2O_3 :na

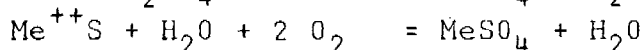
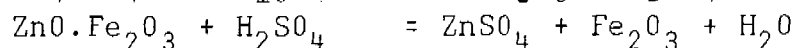
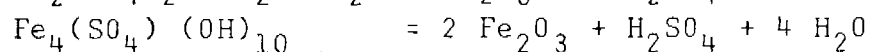
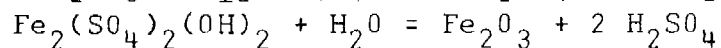
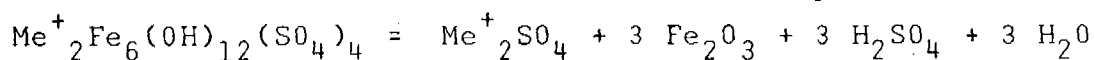
98 % sulfaattina

98 % hopeasta ja noin

85 % arseenista happoihin ja veteen liukenemattomana rautaarsenaattina

Edelleen todettiin, että keksinnön mukaisessa menetelmässä myös pasutuksessa muodostuneet sinkkiferriitit, joiden koostumus on $x \text{ ZnO} \cdot y \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ja jotka tavallisessa uutosmenetelmässä eivät liukene rikkihappoon, uuttautuvat suurimmaksi osaksi sinkkisulfaatiksi ja rauta-III-oksidiksi.

Eräät uutosreaktiot voidaan esittää yleisesti seuraavasti:



Me^{++} tarkoittaa edelläolevissa kaavoissa kaksiarvoista kationia, kuten Cu^{++} , Cd^{++} , Zn^{++} jne. Kun taas Me^+ tarkoittaa yksiarvoista kationia, kuten K^+ , Na^+ tai NH_4^+ .

Hapetusainetta, kuten mangaanidioksidia lisäämällä voidaan lisätä huomattavasti sulfidisesti sidottujen kuparin ja kadmiumin saantoa paineuutossa.

Keksinnön mukaisen menetelmän mukaan saadusta kiinteästä jäännöksestä voidaan saada lyijyrikaste talteen vaahdottomalla. Eroitettu rautaoksidi voidaan käyttää pigmenttivärien valmistamiseen. Lisäksi voidaan jäännös käyttää lyijyä eroittamatta rautaliäksyksenä lyijykuilu-uunissa.

Seuraavien esimerkkien tarkoitus on esitellä keksintöä edelleen.

Esimerkki 1

300 g pesemätöntä ja kuivattua rautajäännöstä, jonka koostumus oli seuraava:

Kokonaissinkki	7 %
Vesiliukoinen sinkki	3,3 %
Rauta	30,1 %
Lyijy	1 %
Rikki	11,3 %

uutettiin lisäämällä 500 millilitraa vettä kolme tuntia 250°C :n lämpötilassa ja noin 40 baarin paineessa. Suodatuksen jälkeen saatiin 0,49 litraa suodosta, jonka koostumus oli:

Sinkkiä	33,2 g/l
Rautaa	8,6 g/l
SO_4^{2-}	145 g/l
Jäännös (pesemättä ja kuivattu)	176,8 g/l

Jäännös sisälsi:

Kokonaissinkki	2,7 %
Vesiliukoinen sinkki	2,3 %

Lyijy	1,8 %
Rauta	48 %
Rikki (siitä 1,1 % sitoutunut vesiliukoiseen sinkkiin ja 0,3 % lyijyyn)	5,6 %

Kaikkiaan käytetyn rautajäännöksen sisältämästä veteen liukenemattomasta sinkistä (11,1 g) oli keksinnön mukaisen määrän paineuuton jälkeen 10,4 g eli 93,7 % vesiliukoisessa muodossa. Tummanpunainen jäännös sisälsi 94 % käytetystä raudasta ja 29,2 % rikistä.

Esimerkki 2

300 g pesemätöntä ja kuivattua rautajäännöstä, jonka koostumus oli seuraava:

Kokonaissinkki	9,6 %
Vesiliukoinen sinkki	2,5 %
Rauta	27,2 %
Lyijy	7,8 %
Kupari	0,36 %
Kadmium	0,15 %
Rikki	9 %
Hopea	214 g/t

uutettiin lisäämällä 500 millilitraa vettä yksi tunti 300°C:n lämpötilassa ja noin 83 baarin paineessa. Suodatuksen jälkeen saatiin 0,325 litraa suodosta, jonka koostumus oli:

Sinkkiä	45 g/l
Rautaa	19,5 g/l
Kuparia	0,55 g/l
Kadmiumia	0,49 g/l
SO ₄ ²⁻	144,4 g/l
Jäännös	202 g

Jäännös sisälsi pesemättä ja kuivattuna:

Kokonaissinkki	6,4 %
Vesiliukoinen sinkki	2,48 %
Rauta	34 %
Kupari	12 %
Kadmium	0,14 %
Rikki (josta 1,2 % sitoutuneena vesiliukoiseen sinkkiin ja 1,9 % lyijyyn)	6,1 %
Hopeaa	310 g/t.

Kaikkiaan käytetystä vesiliukoisesta sinkistä (21,3 g) muuttui keksinnön mukaisen määrän paineuuton jälkeen 14,3 g eli 67,2 % vesiliukoiseen muotoon. Käytetystä kuparista siirtyi liuokseen vain 16,7 % ja vain 35,6 % kadmiumista. Eroitettu jäännös sisälsi 84,2 % käytetystä raudasta, kaiken lyijyn ja hopean ja 44 % rikistä.

Esimerkki 3

300 g pesemätöntä ja kuivattua rautajäännöstä, jonka koostumus oli sama kuin esimerkissä 2, uutettiin lisäten 650 millilitraa vettä viisi tuntia 300°C:n lämpötilassa ja noin 83 baarin paineessa. Suodatuksen jälkeen saatiin 0,525 litraa suodosta, jonka koostumus oli:

Sinkkiä	31,1 g/l
Rautaa	12,8 g/l
Kuparia	0,34 g/l
Kadmiumia	0,33 g/l
SO_4^{2-}	90,7 g/l
Jäännös	202,7 g

Jäännös sisälsi pesemättömänä ja kuivattuna:

Kokonaissinkki	6,6 %
Vesiliukoinen sinkki	2,5 %
Rauta	32,8 %
Lyijy	11,6 %
Kupari	0,5 %
Kadmium	0,1 %
Rikki (josta 1,2 % sitoutuneena vesiliukoiseen sinkkiin ja 1,9 % lyijyyn)	6,2 %
Hopeaa	300 g/t

Kaikkiaan käytetystä vesiliukoisesta sinkistä (21,3 g) muuttui keksinnön mukaisen määrän paineuuton avulla 13 g eli 61 %, kuparista 16,7 % ja kadmiumista 37,8 % vesiliukoiseen muotoon. Jäännös sisälsi 81,6 % käytetystä raudasta, kaiken lyijyn ja hopean sekä 46,7 % rikistä.

Esimerkki 4

300 g pesemätöntä ja kuivattua rautajäännöstä, jonka koostumus oli sama kuin esimerkissä 2, uutettiin lisäämällä 600 ml vettä ja 15 g MnO_2 :ta viisi tuntia 300°C:n lämpötilassa ja noin 83 baarin paineessa. Mangaanidioksidin lisäyksen tarkoitus oli hapettaa

mahdollisesti esiintyvät raskasmetallisulfidit sulfaateiksi. Paine-
käsittelyn ja suodatuksen jälkeen saatiin 0,55 litraa suodosta,
jonka koostumus oli:

Sinkkiä	34 g/l
Rautaa	0,44 g/l
Kuparia	1,3 g/l
Kadmiumia	0,4 g/l
SO_4^{2-}	100,2 g/l
Jäännös	206,9 g

Jäännös, pesemättömänä ja kuivattuna sisälsi:

Kokonaissinkki	4,8 %
Vesiliukoinen sinkki	1,4 %
Rauta	35,8 %
Lyijy	11,1 %
Kupari	0,2 %
Kadmium	0,09 %
Rikki (siitä 0,7 % vesiliukoiseen sinkkiin ja 1,7 % lyijyn sitoutuneena)	10,8 %
Hopea	300 g/t

Esimerkki 6

900 g pesemätöntä ja kuivattua rautajäännöstä, jonka koostu-
mus oli sama kuin esimerkissä 2, käsiteltiin lisäämällä 45 g
mangaanidioksidia ja 1950 millilitraa vettä viis tuntia 300°C:n
lämpötilassa ja 83 baarin paineessa sekoituslaitteella varustetus-
sa autoklaavissa. Suodatuksen jälkeen jäännös pestiin, kuivattiin
ja punnittiin. Saatiin (massaprosentteina):

Sinkkiä	5,2
Sinkkiä, vesiliukoista	0,006
Lyijyä	12,0
Kuparia	0,23
Kadmiumia	0,10
Rautaa	39,0
Hopeaa	0,025
Rikkiä	3,60

Jäännöksen painosta, 290 g, voidaan laskea, että arvometalleista
(syötöstä laskettuna) siirtyi liuokseen seuraavat osuudet:

Sinkkiä	66,5 %
Kuparia	59,3 %
Kadmiumia	58,5 %

Hapetusaineen, mangaanidioksidin, lisäyksestä aiheutui esimerkiksi 5 verrattuna kasvu esitettyjen metallien siirtymisessä liuokseen.

Patenttivaatimukset.

1. Menetelmä sinkkielektrolyysistä saatujen rautapitoisten jäännösten käsittelymiseksi uuttamalla paineen alaisena vedellä, t u n n e t t u siitä, että rautajäännöstä käsitellään paineastiassa vedellä 250-400°C:n lämpötilassa, jäähdyttämisen jälkeen uutto jaetaan uutosliuokseksi ja kiinteäksi jäännökseksi ja rautajäännöksen sulfaattipitoisuus lähes kokonaisuudessaan liuenneina sinkki-, kupari- ja kadmiumsulfaattina tai vapaana rikkihappona sekä kaikki ammoniakki ammoniumsulfaattina palautetaan takaisin sinkin talteenottoprosesseen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuparin ja kadmiumin sulfidit hapetetaan osittain.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfidien hapetus suoritetaan mangaanidioksidin avulla.

Patentkrav.

1. Förfarande för anrikande av järnhaltiga rester från zinkelektrolys genom tryckuppslutning med vatten, k ä n n e t e c k - n a t därav, att järnresten behandlas i ett tryckkärl med vatten vid temperaturer från 250 till 400°C, efter avkylande delas uppslutningen i lut och fast rest och i det närmaste hela sulfatinnehållet i järnresten dels som zink-, koppar- och kadmium-sulfat resp. fri svavelsyra jämte totalmängden ammonium som ammonium-sulfat återförs till zinkutvinningsprocessen i löst form.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e c k n a t därav, att sulfider av koppar och kadmium oxideras partiellt.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t att sulfidoxidationen sker med tillhjälp av mangandioxid.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

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

Suomi - Finland P 50141 (C22B 19/00)

Iso-Britannia - Storbritannien

Norja - Norge

Ranska - Frankrike

Ruotsi - Sverige

Saksa - BRD - Tyskland P 888 929 (40a 13/50)

Sveitsi - Schweiz

Tanska - Danmark

USA

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

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

Math. Nobel

Allekirjoitus