



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 69872
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty
Patent beviljat 20.5.86

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 22 B 19/26

(21) Patenttihakemus — Patentansökning	761553
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	02.06.76
(23) Alkupaivä — Giltighetsdag	02.06.76
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	05.12.76
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.12.85

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 04.06.75
Hollanti-Holland(NL) 7506598

- (71) Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Carel van Bylandt-
laan 30, Haag, Hollanti-Holland(NL)
- (72) Jan Willem Meulemans, Huissen, Hollanti-Holland(NL)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä sinkkisulfaatin vesiliuoksen puhdistamiseksi -
Förfarande för rening av en zinksulfatvattenlösning

Menetelmä koskee elektrolyysin avulla tapahtuvaan sinkin valmistukseen käytettävien sinkkisulfaatin vesiliuosten puhdistusta. Tällaiset liuokset sisältävät tavallisesti 100-180 grammaa sinkkiä litraa kohti.

Tällaisia liuoksia valmistetaan tavallisesti uuttamalla pasutettua sinkkimalmia rikkihapolla. Pasutettu sinkkimalmi sisältää pääasiallisesti sinkkioksidia (liukenee helposti rikkihappoon) ja sinkkiferriittejä (eivät liukene helposti rikkihappoon) sekä lisäksi pienempiä määriä muita rikkihappoon liukenevia metalliyhdisteitä samoin kuin liukenemattomia aineosia (kuten $PbSO_4$, $AgCl$, SiO_2 , $CaSO_4$). Viimeksi mainitut yhdisteet eivät uutettaessa joudu liuokseen, joten niillä ei ole merkitystä.

Uutettaessa voidaan käyttää useita menetelmiä. Yleensä pyritään saamaan mahdollisimman suuri määrä sinkkiä liukenemaan pasutusta malmista käyttäen mm. kuumaa rikkihappoa, jotta saataisiin

vaikealiukoiset sinkkiferriitit liukenemaan. Tästä on kuitenkin seurausena, että myös rautaa joutuu liuokseen.

Valmistettaessa sinkkiä elektrolysoimalla sinkkisulfaattiliuoksia, vaaditaan sinkkisulfaattiliuoksilta jokseenkin korkeaa puhtausastetta. Tärkeintä on poistaa liuennut rauta liuoksesta, sillä rauta häiritsee elektrolyysiä.

Tunnetaan useita menetelmiä raudan poistamiseksi. On esim. mahdollista saostaa suuri osa raudasta jarosiittina tai goetiittina ja tämän jälkeen saostaa jäljelle jäänyt rauta hydroksidina. Saostumat voidaan poistaa suodattamalla. Poistettaessa rautaa poistuvat myös alkuaineet Pb, Ag, As ja Sb ainakin osittain liuoksesta.

Raudan poistamisen jälkeen liuos sisältää yleensä vielä epäpuhtauksia, jotka voidaan luokitella kahdeksi ryhmäksi. Ensimmäiseen ryhmään kuuluvat alkuaineet Cu, Cd, Ni, Pb, Co ja Tl, jotka vaikuttavat heikentävästi virran tehokkuuteen elektrolyysin aikana. Toiseen ryhmään kuuluvat sellaiset alkuaineet kuten Na, Ca, Mg, Mn, Cl ja F, jotka eivät ole haitallisia, ellei niiden konsentraatio liuoksessa ole liian korkea. Yleensä näitä alkuaineita ei kuitenkaan ole läsnä haitallisen suurina määrinä.

Liuosta täytyy siten puhdistaa edelleen alkuaineiden Cu, Cd, Ni, Pb, Co ja Tl poistamiseksi niin täydellisesti kuin mahdollista. Tämä keksintö koskee tätä jatkopuhdistusta.

Koska kyseiset alkuaineet ovat elektropositiivisempia kuin sinkki, pitäisi olla mahdollista saostaa nämä alkuaineet liuoksesta lisäämällä sinkkijauhetta liuokseen. Kuitenkin on havaittu, että on mahdotonta saostaa Co riittävän täydellisesti tällä menetelmällä.

Hollantilaisen patenttiansomuksen 7208722 mukaan on kuitenkin koboltin saostus sinkkijauheella todettu mahdolliseksi, mikäli liuos sisältää Cu sekä As, Sb tai Sn. Tavanomaisimmat yhdistelmät ovat Cu + Sb ja Cu + As. Koboltin poistaminen vaatii tällöin huomattavia määriä kuparia, nimittäin enemmän kuin 200 mg Cu litraa kohti liuosta, jos käytetään yhdistelmää Cu + Sb, ja enemmän kuin 500 mg/l, jos käytetään Cu + As-yhdistelmää.

Hollantilaisessa patenttiansomuksessa 7208722 kuvataan täten ennestään tunnettuna menetelmänä, jonka ensimmäisessä vaiheessa liuokseen lisätään sinkkijauhetta kuparin saostamiseksi, pitäen samalla huolta, että kupari ei saostu täydellisesti. 200 mg/l tai

enemmän jätetään liuokseen. Tästä on seurauksena, että kuparia elektronegatiivisemmat alkuaineet, kuten kadmiumi, jäävät myös liuokseen. Toisessa vaiheessa lisätään ylimäärä sinkkijauhetta ja antimonin ja Co saostetaan suhteellisen korkeassa lämpötilassa (70-100°C). Samalla myös muut mainitut alkuaineet poistuvat.

Tämän tunnetun menetelmän mahdollisena muunnelmana hollantilainen patenttiansomus 7208722 mainitsee mahdollisuuden, että Cu ja Cd saostetaan täydellisesti ensimmäisessä vaiheessa. Linnen toista vaihetta (koboltin saostusta) on tällöin välttämättömyys ensin lisätä jälleen kuparia liukenevassa muodossa (esim. kuparisulfaattina). Hollantilaisen patenttiansomuksen 7208722 mukaan tämä on kuitenkin kallis ja monimutkainen menetelmä, jota ei ole koskaan sovellettu käytännössä.

Hollantilaisessa patenttiansomuksessa 720822 kuvattu keksintö perustuu teoriaan, että määrättyissä olosuhteissa on mahdollista saostaa Co ilman että Cu on läsnä. Keksinnössä saostetaan Cu ja Cd ensimmäisessä vaiheessa täydellisesti sinkkisulfaattiliuoksesta lisäämällä sinkkijauhetta. Toisessa vaiheessa lisätään liuokseen antimoniyhdistettä ja sinkkijauhetta koboltin ja muiden epäpuhtauksien poistamiseen tarvittava määrä lämpötilassa, joka on 80°C:n ja liuoksen kiehumispisteen väliltä.

Tällä menetelmällä on kuitenkin useita haittapuolia, kuten toisessa vaiheessa vaadittava korkea lämpötila ja suuri sinkkijauheen kulutus.

Nyt kysymyksessä oleva keksintö perustuu teoriaan, että menetelmä, joka hollantilaisessa patenttiansomuksessa 7208722 on hylätty kalliina ja monimutkaisena, voikin itse asiassa olla hyvin edullinen, jos se suoritetaan oikealla tavalla.

Tämä keksintö koskee menetelmää sinkkisulfaatin vesiliuoksen puhdistamiseksi, joka liuos on saatu uuttamalla pasutettua sinkkimalmia rikkihapolla ja erottamalla rauta saadusta liuoksesta, ja jonka menetelmän ensimmäisessä vaiheessa Cu ja Cd saostetaan käytännöllisesti katsoen täydellisesti liuoksesta lisäämällä sinkkiä ja poistetaan, ja toisessa vaiheessa Co saostetaan liuoksesta lisäämällä sinkkiä, antimoniyhdistettä ja liukenevaa kupariyhdistettä ja poistetaan, ja joka menetelmä on tunnettu siitä, että toinen vaihe suoritetaan lämpötilassa, joka on alueelta 65°C:sta liuoksen kiehumispisteeseen,

ja että vaiheessa sinkkiä käytetään vähintään 1 g litraa kohti liuosta, antimoniyhdistettä määrä, joka vastaa 0,4-10 mg Sb litraa kohti liuosta, ja kupariyhdistettä sellainen määrä, että kupari/kobolttipainosuhde on vähintään 0,2, mutta että maksimimäärä vastaa 200 mg Cu litraa kohti liuosta.

Tällä menetelmällä on seuraavat edut:

1. Vaadittava sinkkimäärä on pienempi kuin tunnetussa menetelmässä. Tämä on hyvin tärkeää, sillä on hyvin kallista saattaa jauhe-muotoon osa sinkistä, joka on tuotetta elektrolyysin avulla määrätystä määrästä sinkkisulfaattiliuosta ja käyttää se seuraavan liuos-määrän puhdistukseen.

2. Menetelmän toinen vaihe voidaan suorittaa myös alle 80°C:n lämpötiloissa.

3. Sinkkisulfaattiliuos voidaan puhdistaa lyhyessä ajassa.

4. Sinkkisulfaattiliuoksen antimonikonsentraatio voidaan saada hyvin pieneksi, joskus jopa niin pieneksi kuin 0,002 mg/l.

Jos Cu ja Cd on saostettu käytännöllisesti katsoen täydellisesti menetelmän ensimmäisessä vaiheessa, ovat Ni, Pb ja Tl suureksi osaksi seuranneet niitä. Saostuma eroitetaan liuoksesta esim. suodattamalla. Suunnilleen kaksi kertaa ekvivalenttista määrää vastaava määrä sinkkiä riittää saostukseen, mikä tavallisesti tarkoittaa 1,5-2 g sinkkiä litraa kohti liuosta. Sopiva lämpötila on suunnilleen 65°C. Korkeampia lämpötiloja, kuten 80-90°C, voidaan myös käyttää; tällöin saostuu myös osa koboltista.

Raudan saostamisen jälkeen sinkkisulfaattiliuos voi sisältää litraa kohti esim.:

Co	35 mg
Cd	330 mg
Cu	410 mg
Sb	0,03 mg
Zn	153 grammaa
As	0,09 mg
Fe	1 mg
Mn	4,5 grammaa
Ni	12 mg
Pb	35 mg

Ensimmäisen sinkkikäsittelyn jälkeen koboltin määrä on sitten laskenut esim. 31 mg:aan, kadmiumin määrä 3 mg:aan, kuparin määrä 1 mg:aan ja antimonin määrä 0,01 mg:aan, kaikki litraa kohti liuosta.

Tälle liuokselle suoritetaan nyt toisen vaiheen käsittely, jossa poistetaan Co ja jäljelle jäänyt Cd, Cu ja Sb, Mn, joka ei häiritse, jää liuokseen. Toisen vaiheen jälkeen liuos soveltuu käytettäväksi elektrolyysiin, jossa osa sinkkisulfaattista muuttuu metallimaiseksi sinkiksi ja rikkihapoksi. Tämä rikkihappo voidaan käyttää uudelleen kiertotislauksriikkihappona pasutetun sinkkimalmin uuttamisessa.

Sinkkisulfaattiliuoksen voidaan katsoa soveltuvan käytettäväksi elektrolyysiin, jos liuos ei sisällä enempää kuin noin 0,2-0,3 mg Co eikä enempää kuin 0,01 mg Sb litraa kohti, ja jos liuos ei lisäksi sisällä enempää kuin 0,1 mg Cd ja 0,1 mg Cu litraa kohti.

Tämän puhtausasteen saavuttamiseksi täytyy toisessa vaiheessa huomioida seuraavat seikat.

1. Liuoksen kobolttimäärä riippuu liuoksen valmistukseen käytetyn sinkkimalmin laadusta, mutta se on usein väliltä 10-80 ja tavallisesti väliltä 10-70 mg Co litraa kohti liuosta. Ei ole todettu minkäänlaista yhteyttä liuoksessa olevan kobolttimäärän ja toisessa vaiheessa vaadittavan sinkkimäärän välillä. Kuitenkin on osoitettu, että sinkkiä on lisättävä vähintään 1 g (ja mieluummin enemmän kuin 1 g) litraa kohti liuosta. Kuten jo on mainittu, on kysymyksessä olevan menetelmän huomattava etu, että tarvitaan vain suhteellisen pieni määrä sinkkiä. Tavallisesti ei siksi lisätäkään enempää kuin 4 g sinkkiä litraa kohti liuosta. Mieluummin lisättävä määrä on väliltä 1,3-2,5 g litraa kohti liuosta.

Sinkki lisätään tavallisesti jauheena. Jauheen hiukkasten koko on tavallisesti pienempi kuin 500 μ ja mieluummin pienempi kuin 75 μ . On suotavaa kostuttaa jauhe vedellä ennen sen lisäämistä sinkkisulfaattiliuokseen. Jauhe voidaan lisätä liuokseen esimerkiksi vetelänä vesiseoksena.

Sinkki saa mieluummin sisältää pienen määrän lyijyä, esim. 0,5-2,5 paino-%.

2. On välttämätöntä lisätä antimoniyhdistettä, kuten esim. Sb_2O_3 tai antimonitartraattia. Ilmeisesti antimoni pienentää vedyn ylimänitettä sinkin pinnalla ja siten aktivoi sinkkiä. Antimoniyhdistettä lisätään määrä, joka vastaa 0,4-10 mg Sb litraa kohti sinkkisulfaattiliuosta. Hyviä tuloksia saadaan yleensä lisättäessä antimoniyhdistettä määrä, joka vastaa 0,5-2 mg Sb litraa kohti.

Koska liuenneen antimonin läsnäolo sulfaattiliuoksessa ei ole toivottavaa, on tarkoitus, että lisätty antimoni saostuu kobolttiin mukana ja poistuu siten. Tästä syystä lisätty antimonimäärä täytyy pitää ahtaiden rajojen sisällä. Muuten sinkkisulfaattiliuos saattaisi sisältää liikaa liuennutta antimonia.

3. Lisäämällä toisessa vaiheessa myös liukenevaa kupariyhdistettä (kuten CuSO_4) voidaan sekä lisättävä sinkkimäärä että lämpötila pitää suhteellisen alhaisina. Oletetaan, että kupari ja koboltti muodostava metallien välisiä yhdisteitä, jotka ovat jalompia kuin kupari ja saostuvat siten helpommin sinkin vaikutuksesta. Toinen vaihe voidaan suorittaa niin alhaisessa lämpötilassa kuin 65°C . Tämä merkitsee, ettei ole välttämätöntä kuumentaa liuosta voimakkaasti ensimmäisen vaiheen jälkeen, jotta toinen vaihe voitaisiin suorittaa. Haluttaessa voidaan toinen vaihe kuitenkin suorittaa lämpötiloissa, jotka ovat väliltä 65°C :sta aina liuoksen kiehumapisteeseen asti.

4. Lisättävä kupariyhdisteen määrä riippuu ensisijaisesti liuoksessa olevan kobolttin määrästä ja toissijaisesti lämpötilasta. Yleensä voidaan sanoa, että kuparin määrän suurentaminen ja lämpötilan kohottaminen kumpikin aiheuttavat nopeamman ja tehokkaamman kobolttin saostumisen. Tästä seuraa, että korkeammassa lämpötilassa tarvitaan vähemmän kuparia kuin alemmassa lämpötilassa. Peinin mahdollinen kupariyhdisteen määrä, joka täytyy lisätä, on niin suuri, että kupari/koboltti-painosuhte on vähintään 0,2. Tämä pieni kuparimäärä on kuitenkin riittävä vain suhteellisen korkeassa lämpötilassa (esim. noin 85°C :ssa). Alemmissa lämpötiloissa on välttämätöntä käyttää suurempaa kupari/koboltti-painosuhdetta.

Jotta koboltti saataisiin saostumaan hyvin, lisätään yleensä jonkin verran enemmän kupariyhdistettä kuin minimimäärä, joka tarvitaan saostamaan koboltti halutunasteisesti valitussa lämpötilassa.

Yleensä menetelmässä käytetään kupari/koboltti-suhteita väliltä 0,5-1,0.

5. Vaikka yllä onkin esitetty, että kuparin määrän suurentaminen aiheuttaa nopeamman ja tehokkaamman koboltin saostumisen, kuparin määrää ei kuitenkaan voida suurentaa rajattomasti.

Jos kuparin konsentraatio on suurempi kuin 200 mg/l, koboltti kykenee saostumaan nopeasti, esim. puolessa tunnissa, täydellisesti tai osittain, mutta sillä on tällöin taipumus liueta jälkeensä nopeasti uudelleen. Liukenemis-+-saostumisjärjestelmän sanotaan tällöin olevan epävakaa. Tällaisen epävakaa järjestelmän käsittelyssä on käytännössä monia vaikeuksia. Olisi tarkkailtava huolellisesti, milloin koboltti on juuri saostunut ja tällöin välittömästi suodatettava liuos toivoen, että suodattamisen vaatimana aikana ei huomattavia määriä kobolttia liukene uudelleen. Käytännössä on tämän vuoksi toivottavaa, että käsiteltävä järjestelmä on vakaa, toisin sanoen sellainen, että kerran saostuneella koboltilla ei ole taipumusta liueta uudelleen. Tällöin on paljon helpompaa käyttää standardisoitua saostusaikaa eikä suodattamista tarvitse suorittaa nopeasti. Tästä syystä kuparikonsentraation ei tule olla suurempi kuin 200 mg/l.

Tämä raja-arvo riippuu myös lämpötilasta. Mainittu enimmäismäärä 200 mg Cu/l pätee suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa (noin 65-70°C). Korkeammissa lämpötiloissa 200 mg Cu/l on liian paljon ja sallittu kuparin enimmäismäärä on jonkun verran pienempi.

Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan koko sinkin avulla tapahtuva puhdistus suorittaa kahdessa vaiheessa, mikä tarkoittaa, että kahden saostuksen ja saostumien poiston jälkeen sinkkisulfaattiliuos soveltuu käytettäväksi elektrolyysiin. Tällä alalla on tunnettua, että sinkin valmistus vaatii usein 3 ja joskus jopa 4 puhdistusvaihetta.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä ei ole välttämätöntä lisätä koko vaadittavaa sinkkimäärää eikä muita lisäaineita liuokseen yhdellä kertaa kummassakaan vaiheessa. On myös mahdollista lisätä sinkki tai muut lisäaineet annoksittain tai lisätä niitä jatkuvasti koko saostamiseen vaadittavan ajan tai osan saostusajasta.

Esimerkkejä

Seuraavat kokeet, joiden tulokset on esitetty taulukoissa A-C, esittävät keksinnön mukaisen menetelmän tuloksia ja etuja.

Kaikki kokeissa lähtöaineina käytetyt sinkkisulfaattiliuokset oli saatu uuttamalla pasutettua sinkkimalmia rikkihapolla, saostamalla rauta saadusta liuoksesta saostamalla sitten Cu ja Cd käyttäenöllisesti katsoen täydellisesti lisäämällä sinkkijauhetta (1,5 g litraa kohti liuosta). Täten liuokselle oli jo suoritettu ensimmäinen puhdistusvaihe sinkillä, ja kokeet esittävät siis vain toista sinkin avulla suoritettavaa puhdistusvaihetta, jonka päätarkoituksena on poistaa vielä jäljellä oleva koboltti.

Sinkkisulfaattiliuokset saatettiin haluttuun lämpötilaan dekantterilasissa ja tämän jälkeen niihin lisättiin antimonitartraatin vesiliuos, kuparisulfaatin vesiliuos ja sinkkijauheen vetelä vesiseos (lyijypitoisuus 0,9 paino-%). Lämpötila, lisättyjen aineiden määrät ja kokeiden kesto aika on esitetty taulukoissa. Kokeiden kestäessä seoksia sekoitettiin jatkuvasti sinkkihiukkasten laskeutumisen estämiseksi. Pidettiin huolta, että mahdollisimman pieni määrä ilmaa pääsi koeseoksiin. Määrättyinä aikoina (kuten taulukoissa on esitetty) otettiin näytteet, jotka analysoitiin liuenneen koboltin ja antimonin suhteen.

69872

Taulukko A

Koe No.	Lähtöliuos	Lisäaineet	Lämpötila °C	Koboltin ja antimonin konsentraatio, mg/l, kun on kulunut														
				1 h		1½ h		2 h		2½ h		3 h						
				Co mg/l	Sb mg/l	Co mg/l	Sb mg/l	Co mg/l	Sb mg/l	Co mg/l	Sb mg/l	Co mg/l	Sb mg/l					
1	6	21	2.5	0.8	25	80	0.7	<0.01	<0.1	<0.01	<0.1	<0.01	<0.1	<0.01	<0.1	<0.01	<0.1	<0.01
1A	6	21	4.5	0.45	-	90	3.5	0.02	1.5	0.01	0.5	<0.01	0.3	<0.01	<0.1	<0.01	<0.1	<0.01
2	5	22	2.5	0.8	25	80	1.1	0.008	<0.3	0.004	<0.3	0.004	<0.3	0.004	<0.3	0.004	<0.3	0.002
2A	5	22	4.5	0.45	-	90	2.5	0.033	<0.3	0.025	<0.3	0.02	<0.3	0.015	<0.3	0.015	<0.3	0.01
3	18	26	2.5	0.8	25	80	1.2	0.01	<0.3	0.004	<0.3	0.004	<0.3	0.004	<0.3	0.004	<0.3	0.002
3A	18	26	4.5	0.45	-	90	2.6	0.046	0.6	0.023	<0.3	0.014	<0.3	0.01	<0.3	0.01	<0.3	0.01
4	20	26	2.5	0.8	25	80	1.3	0.004	0.3	0.004	<0.3	0.004	<0.3	0.004	<0.3	0.004	<0.3	0.002
4A	20	26	4.5	0.45	-	90	2.4	0.054	0.4	0.03	<0.3	0.024	<0.3	0.016	<0.3	0.016	<0.3	0.008
5	6	46	3.0	1.3	50	80	0.3	<0.01	<0.1	<0.01	<0.1	<0.01	<0.1	<0.01	<0.1	<0.01	<0.1	<0.01
5A	6	46	7.0	1.2	-	90	2	0.02	0.2	0.01	<0.1	<0.01	<0.1	<0.01	<0.1	<0.01	<0.1	<0.01
6	5	46	3.0	1.3	50	80	<0.3	0.005	<0.3	0.005	-	-	<0.3	0.005	<0.3	0.005	<0.3	0.002
6A	5	46	7.0	1.2	-	90	1.2	0.022	<0.3	0.011	-	-	<0.3	0.006	<0.3	0.006	<0.3	0.006
7	19	48	3.0	1.3	50	80	1.2	0.004	<0.3	0.004	<0.3	0.004	<0.3	0.004	<0.3	0.004	<0.3	0.002
7A	19	48	7.0	1.2	-	90	2	0.032	<0.3	0.014	<0.3	0.01	<0.3	0.009	<0.3	0.009	<0.3	0.007

Kuparin ja kadmiumin loppukonsentraatio on < 0,1 mg/l

69872

Taulukko B

Koe No.	Lähtöliuos	Lisäaineet					Lämpötila °C	Tulos							Antimonin lopputulos, mg/l	Yleisarvio
		Kobolttin konsentraatio, mg/l, kun on kulunut														
		Cd mg/l	Co mg/l	Zn g/l	Sb mg/l	Cu mg/l		Cu/Co suhde	1 h	1½ h	2 h	2½ h	3 h	4 h		
27a	0.6	25	5	2	50	2.0	70	-	0.7	<0.2	<0.2	<0.2	-	-	<0.01	hyvä
27b	0.6	25	5	2	20	0.8	70	-	0.3	0.3	<0.2	<0.2	-	-	<0.01	hyvä
27c	0.6	25	5	2	10	0.4	70	-	4	3	2	-	-	-	<0.01	huono
29	0.6	25	5	2	10	0.4	80	0.6	<0.2	<0.2	-	-	-	-	<0.01	hyvä
28a	0.6	25	5	2	50	2.0	60	-	6	4	3	-	-	-	<0.01	huono
28b	0.6	25	5	2	20	0.8	60	-	11	7	6	-	-	-	<0.01	huono
28c	0.6	25	5	2	10	0.4	60	-	17	15	14	-	-	-	<0.01	huono
24a	0.8	22	3	2	44	2.0	80	<0.2	-	<0.2	-	<0.2	<0.2	-	<0.01	hyvä
24b	0.8	22	3	2	22	1.0	80	<0.2	-	<0.2	-	<0.2	<0.2	-	<0.01	hyvä
24c	0.8	22	3	2	11	0.5	80	<0.2	-	<0.2	-	<0.2	<0.2	-	<0.01	hyvä
62	0.7	70	3	2	50	0.7	75	7	-	1.1	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01	hyvä
63	0.7	70	3	2	35	0.5	75	11	-	3.5	1.5	0.8	0.2	0.2	<0.01	kohtalainen
64	0.7	70	3	2	20	0.3	75	31	-	21	18	16	13	13	<0.01	huono
87	3	31	3	2	310	10.0	60	6	10	11.5	13	14.5	-	-	<0.01	huono
88	3	31	3	2	31	1.0	65	3	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	<0.01	hyvä
93	3	31	3	2	22	0.7	65	11	6.5	2.5	2.0	0.7	-	-	<0.01	huono
94	3	31	3	2	310	10.0	70	17	19.5	20.5	22	23.5	-	-	<0.01	huono
108	3	31	3	2	200	7.0	70	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	<0.01	hyvä
99	3	31	3	2	150	5.0	75	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	<0.01	hyvä

Taulukko B (jatk.)

Koe No.	Lähtöliuos	Lisäaineet					Lämpötila °C	Tulos							Antimikrobipotentiaali, mg/l	Yleisarvio
								Koboltin konsentraatio, mg/l, kun on kulunut								
		Cd mg/l	Co mg/l	Zn g/l	Sb mg/l	Cu mg/l		Cu/Co-suhde	1 h	1½ h	2 h	2½ h	3h	4 h		
89	3	31	3	2	19	0.6	75	3	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	-	<0.01	hyvä	
91	3	31	3	2	9	0.3	75	2	0.8	0.2	0.1	<0.1	-	0.02	huono	
95	3	31	3	2	250	8.0	80	13	15	16	17.5	19.0	-	<0.01	huono	
97	3	31	3	2	200	7.0	80	0.15	<0.1	<0.1	15.5	19.0	-	<0.01	huono	
107	3	31	3	2	170	5.5	80	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	<0.01	hyvä	
90	3	31	3	2	9	0.3	85	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	<0.01	hyvä	
92	3	32	3	2	6	0.2	85	1.5	0.7	0.2	0.1	<0.1	-	0.01	kohtalainen	
48	0.7	67	5	1	20	0.3	75	14	-	7	5	5	3	<0.01	huono	
50	0.7	67	5	1	20	0.3	80	4	-	0.3	<0.2	<0.2	<0.2	<0.01	hyvä	
116	1.1	66	3	2	99	1.5	65	7	2.5	0.8	0.3	<0.1	-	<0.01	hyvä	
111	1.1	66	3	2	66	1.0	65	11	6	2	1	0.5	-	<0.01	huono	
115	1.1	66	3	2	33	0.5	70	7	2.5	1.5	0.2	<0.1	-	<0.01	hyvä	
112	1.1	66	3	2	165	2.5	80	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	<0.01	hyvä	
105	3	77	3	2	230	3.0	65	6	1.2	1.1	2.9	11	-	<0.01	huono	
106	3	77	3	2	23	0.3	80	2.8	0.4	0.2	<0.1	<0.1	-	<0.01	hyvä	
38	2.5	25	3	2	20	0.8	75	2.5	0.6	0.1	<0.1	<0.1	-	<0.01	hyvä	
52b	0.7	64	3	3	50	0.8	75	0.6	-	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	hyvä	
55	0.7	80	3	2	50	0.6	75	1.5	-	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	hyvä	
117	15.0	65	3	2	210	3.2	80	21	25	29	33	39	-	0.02	huono	

Kuparin ja kadmiumin loppukonsentraatio on 0,1 mg/l, lukuunottamatta kokeita 94,95, 97 ja 117, joissa kadmiumin loppukonsentraatio on vastaavasti 1,0; 2,5; 1,5 ja 13,0 mg/l.

69872

Taulukko C

Koe No.	Lähtöliuos	Lisäaineet				Lämpötila °C	Tulos					Antimonin loppukonsentraatio, mg/l	Yleisarvio
		Kobolttin konsentraatio, mg/l, kun on kulunut											
		Cd mg/l	Co mg/l	Zn g/l	Sb mg/l		Cu/Co suhde	1 h	1½ h	2 h	2½ h		
100	3	31	1	5.0	0.75	75	9	12	13	14	15	0.05	huono
101	3	31	1.5	0.5	0.75	75	19	15	13	13	13	<0.01	huono
109	3	31	1.5	1.0	0.75	75	3	0.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01	hyvä
113	1.1	66	1.5	1.0	0.75	75	6	1.5	0.5	<0.1	<0.1	<0.01	hyvä
96	3	31	1.5	5.0	0.75	75	0.9	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01	hyvä
44	0.1	31	1.5	10.0	0.75	75	1.0	-	3.0	4.0	5.0	0.02	huono
47b	0.7	25	2.0	0.5	0.75	75	4	-	0.5	0.2	<0.1	<0.01	hyvä
114	1.1	66	2.0	0.5	0.75	75	10	5	2.5	1.5	0.5	<0.01	huono
47a	0.7	25	2.0	1.0	0.75	75	1	-	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01	hyvä
37	2.5	25	2.0	2.0	0.75	75	3	-	1	0.4	<0.1	<0.01	hyvä
103	3.0	77	2.0	6.0	0.75	75	1.7	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01	hyvä
98	3.0	31	2.0	10.0	0.75	75	3	1.5	0.7	0.6	1.0	<0.01	huono
104	3.0	77	2.5	0.5	0.75	75	10	5	1.8	0.7	0.2	<0.01	kohtalainen
46b	0.7	25	3.0	0.5	0.75	75	3.5	-	0.4	<0.1	<0.1	<0.01	hyvä
46a	0.7	25	3.0	1.0	0.75	75	1.5	-	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01	hyvä

69872

Taulukko C (jatk.)

Koe No.	Tulos													Yleisarvio
	Lähtöliuos		Lisäaineet			Lämpötila °C	Kobolttin konsentraatio, mg/l, kun on kulunut					Antimoniin konsentraatio, mg/l		
Cd mg/l	Co mg/l	Zn g/l	Sb mg/l	Cu/Co-suhde	1 h	1½ h	2 h	2½ h	3 h					
38	2.5	25	3.0	2.0	0.75	75	2.5	-	0.6	<0.1	<0.1	<0.01	hyvä	
62	0.7	70	3.0	2.0	0.75	75	7.0	-	1.1	0.4	<0.1	<0.01	hyvä	
52b	0.7	64	3.0	3.0	0.75	75	0.6	-	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01	hyvä	
110	1.1	66	5.0	10.0	0.75	75	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.02	huono	

Sekä kuparin että kadmiumin loppukonsentraatio on <0,1 mg/l, lukuunottamatta kokeita 100, 44 ja 98, joissa kadmiumin loppukonsentraatio on vastaavasti 2,5; 1,5 ja 0,3 mg/l.

Kokeista, joiden tulokset on esitetty taulukossa A, ilmenee kuparin käytön vaikutus. Kokeet 1-7 esittävät keksinnön mukaista menetelmää. Kokeet 1A-7A esittävät tunnettua menetelmää, jossa käytetään Zn ja Sb, mutta ei Cu. On nähtävissä, että kokeissa 1-7 vaadittiin poikkeuksetta huomattavasti pienempi määrä sinkkiä ja liuokset puhdistettiin nopeammin, vaikka lämpötila oli poikkeuksetta 10°C alhaisempi kuin kokeissa 1A-7A.

Taulukossa B esitetyistä kokeista ilmenee lämpötilan vaikutus suhteessa kuparin määrään.

Ensimmäinen koesarja käsittää kokeet 27a, 27b, 27c, 29, 28a, 28b ja 28c. Kokeissa 27a, 27b ja 27c Cu/Co-suhde pienenee 2,0:sta 0,8:n kautta 0,4:ään, ja voidaan havaita, että Cu/Co-suhde 0,4 kokeessa 27c lämpötilassa 70°C ei ole riittävän suuri hyvän tuloksen aikaansaamiseksi. Kuitenkin nostettaessa lämpötila 70°C:sta 80°C:een, nimittäin kokeessa 29, on suhde 0,4 riittävän suuri. Kokeet 28a, 28b ja 28c osoittavat, että lämpötila 60°C on liian alhainen; vertaa näitä kokeita kokeisiin 27a, 27b ja 27c.

Seuraava koesarja käsittää kokeet 24a, 24b ja 24c. Lämpötilassa 80°C ovat Cu/Co-suhteet väliltä 2,0 ja 0,5 luonnollisesti hyviä.

Seuraava koesarja käsittää kokeet 62, 63 ja 64. Näistä ilmevät pääasiallisesti samat seikat kuin kokeista 27a, 27b ja 27c. Lämpötilassa 75°C on kokeessa 62 Cu/Co-suhde 0,7 hyvä, kokeessa 63 suhde 0,5 on rajalla ja kokeessa 64 suhde 0,3 on liian alhainen.

Tähän mennessä taulukossa ei ole esiintynyt kokeita, joissa kuparin määrä lähestyisi 200 mg/l. Seuraavassa koesarjassa (87, 88, 93, 94, 108, 99, 89, 91, 95, 97, 107, 90 ja 92) tämä määrä saavutetaan tai ylitetään joissakin tapauksissa. Koe 87 oli tuomittu epäonnistumaan, koska lämpötila 60°C on liian alhainen ja kuparin määrä 310 mg/l on liian suuri. Kokeet 88 ja 93 osoittavat, että 65°C:ssa Cu/Co-suhde 1,0 kokeessa 88 on riittävä, mutta suhde 0,7 kokeessa 93 ei ole riittävä. Kokeista 94 ja 108 ilmenee, että 70°C:ssa kuparin määrä 310 mg/l kokeessa 94 on liian suuri ja määrä 200 mg/l kokeessa 108 on sopiva. Kokeista 99, 89 ja 91, jotka on suoritettu lämpötilassa 75°C, ilmenee, että Cu/Co-suhde 0,3 kokeessa 91 on rajalla, tällä kertaa antimonin jokseenkin suuren lopullisen konsentraation vuoksi, vaikka koboltin lopullinen konsentraatio on hyvä. Kokeis-

sa 95, 97 ja 107, jotka on suoritettu 80°C:ssa, on kuparimäärä 250 mg/l ja jopa 200 mg/l liikaa; 170 mg/l on kuitenkin sopiva määrä. Koe 97 kuvaa epävakasta järjestelmää hyvin ($< 0,1$ mg/l Co, kahden tunnin jälkeen, mutta 15,5 mg/l Co kahden ja puolen tunnin jälkeen). Lopuksi kokeet 90 ja 92 osoittavat, että 85°C:ssa Cu/Co-suhde voi olla niinkin alhainen kuin 0,2, ennenkuin joudutaan raja-arvoihin.

Kokeet 48 ja 50 osoittavat jälleen kerran mikä ero on lämpötiloilla 75°C ja 80°C Cu/Co-suhteen ollessa 0,3.

Seuraava koesarja (116, 111, 115 ja 112) vastaa odotuksia. Ainoa seikka, joka voi hämmästyttää, on, että kokeessa 111 ei Cu/Co-suhde 1,0 ole riittävä 65°C:ssa, vaikka sama suhde on kokeessa 88 samassa lämpötilassa riittävä. Kuitenkin täytyy ottaa huomioon, että kokeessa 111 oli enemmän kobolttia poistettavana ja että kolmen tunnin reaktioajan jälkeen liuoksen kobolttipitoisuus oli vielä pienenevässä. Ehkä kokeessa 111 olisi saatu myönteinen tulos, jos koetta olisi jatkettu kauemmin.

Kokeet 105 ja 106 osoittavat jälleen, että kuparimäärä 230 mg/l on liian suuri.

Kokeita 38, 52b, 55 ja 117 ei ole tarkoitus vertailla keskenään. Edellä sanotun jälkeen näiden kokeiden tulokset ovat helposti selitettävissä.

Taulukossa C esitettyjen kokeiden tarkoitus on osoittaa kuinka paljon Zn ja Sb tarvitaan. Näissä kokeissa lämpötila pidettiin vakiona, 75°C:na, ja Cu/Co-suhde 0,75:nä. Ottaen huomioon taulukossa B esitetyt kokeet täytyy tämän suhteen olla riittävän suuri.

Mitä tulee sinkin määrään, nähdään taulukosta C, että hyviä tuloksia voidaan saavuttaa sinkkimäärällä 1,5 g tai enemmän litraa kohti liuosta. Kokeessa 100, jossa lisättiin vain 1 g sinkkiä litraa kohti, ei saatu hyvää tulosta. Sinkkiä täytyy siten lisätä vähintään 1 g litraa kohti, ja mieluummin hiukan enemmän kuin 1 g.

Mitä tulee antimonin määrään, tarvitsee tässä käsitellä ainoastaan kokeet, joissa tämä määrä oli hyvin pieni (0,5 mg/l) tai hyvin suuri (10 mg/l).

Kokeissa, joissa määrä oli pieni (kokeet 101, 47b, 114, 104 ja 46b) tulos oli joskus hyvä, joskus kohtalainen ja kahdessa tapauksessa huono. Johtopäätös on, että näissä lähestytään antimonimäärän

69872

alarajaa, joten määrä ei saisi laskea alle 0,4 mg/l.

Kokeissa, joissa määrä oli suuri, (kokeet 44, 98 ja 110), tulos on huono. Kokeissa antimonin lopullinen konsentraatio oli liian suuri kahdessa tapauksessa ja vain yhdessä tapauksessa se oli sopiva, joten 10 mg/l näyttää olevan yläraja.

Taulukossa B olevat tulokset on esitetty graafisesti kuvissa 1 ja 2.

Kuvassa 1 on vaakasuoralla akselilla esitetty lämpötila °C:na ja pystysuoralla akselilla kupari/koboltti-suhde. Pystysuoralla akselilla on logaritminen asteikko. Tämän kuvan tarkoituksena on kuvata lämpötilan ja pienimmän mahdollisen kupari/koboltti-suhteen välistä suhdetta. Tästä syystä ei ollut tarkoituksenmukaista ottaa tähän kuvaan mukaan kokeita, joissa Cu-konsentraatio oli hyvin suuri. Kokeiden tulos on esitetty taulukossa merkinnällä "hyvä", "kohtalainen" tai "huono" ja kuvassa vastaavasti pisteellä, rengastetulla pisteellä tai ristillä. Kokeiden 88 ja 111 tuloksen esittäminen osoittautui vaikeaksi. Kummatkin kokeet suoritettiin lämpötilassa 65°C ja Cu/Co-suhteella 1,0, joten kumpaakin koetta esittää sama piste kuvassa. Taulukon mukaan kokeen 88 tulos on "hyvä" ja kokeen 111 "huono". On tehty kompromissi ja esitetty tulos "kohtalaisena" kuvassa. Kuvassa on piirretty suora, joka erottaa hyvän tuloksen antaneet kokeet huonon tuloksen antaneista. Tämän suoran kulku osoittaa, että lämpötilan laskiessa vaadittava Cu/Co-suhde suurenee.

Kuvassa 2 on vaakasuoralla akselilla esitetty lämpötila °C:na ja pystysuoralla akselilla kuparikonsentraatio mg/l:na. Pystysuoralla akselilla on logaritminen asteikko. Tämän kuvan tarkoituksena on esittää lämpötilan ja suurimman sallittavan kuparikonsentraation välistä suhdetta. Tästä syystä tässä kuvassa on esitetty vain kokeet, joissa Cu-konsentraatio oli hyvin suuri, siis juuri ne kokeet, jotka puuttuvat kuvasta 1. Tässä kuvassa 2 on piirretty toinen suora, joka erottaa hyvän tuloksen antaneet kokeet huonon tuloksen antaneista kokeista. Tämän suoran kulku osoittaa, että lämpötilan noustessa suurin sallittu kuparikonsentraatio pienenee.

Menetelmä sinkkisulfaatin sellaisen vesiliuoksen puhdistamiseksi, joka on saatu uuttamalla pasutettua sinkkimalmia rikkihapolla ja erottamalla rauta saadusta liuoksesta, jolloin menetelmän mukaan ensimmäisessä vaiheessa Cu ja Cd saostetaan liuoksesta käytännöllisesti katsoen täydellisesti lisäämällä sinkkiä ja erotetaan, ja toisessa vaiheessa Co saostetaan liuoksesta lisäämällä sinkkiä, antimonyhdistettä ja liukenevaa kupariyhdistettä ja erotetaan, t u n - n e t t u siitä, että toinen vaihe suoritetaan lämpötilaalueella 65°C :sta liuoksen kiehumispisteeseen, ja että tässä vaiheessa käytetään sinkkiä vähintään 1 g litraa kohti liuosta, antimonyhdistettä määrä, joka vastaa 0,4-10 mg Sb litraa kohti liuosta, ja kupariyhdistettä sellainen määrä, että kupari/koboltti-painosuhde on vähintään 0,2, suurimman sallitun määrän vastatessa kuitenkin 200 mg Cu litraa kohti liuosta.

Patentkrav

Förfarande för rening av en vattenlösning av zinksulfat, vilken erhållits genom urlakning av rostad zinkmalm med svavelsyra och separering av järnet från den erhållna lösningen, varvid enligt förfarandet i ett första steg Cu och Cd praktiskt taget helt utfälls från lösningen genom tillsättande av zink och sedan separeras, och i ett andra steg utfälls Co från lösningen genom tillsättande av zink, en antimonförening och en löslig kopparförening och separeras, k ä n n e t e c k n a t därav, att det andra steget utförs vid en temperaturintervall från 65°C till lösningens kokpunkt och att i detta steg zink tillförs i en mängd av minst 1 g per liter lösning, antimonföreningen i en mängd motsvarande 0,4-10 mg Sb per liter lösning, och kopparföreningen i sådan mängd att koppar/koboltviktförhållandet utgör minst 0,2, varvid den största tillåtna mängden motsvarar 200 mg Cu per liter lösning.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 55 358 (C 22 B 19/26).
USA(US) 3 579 327 (C 22 b 19/32).

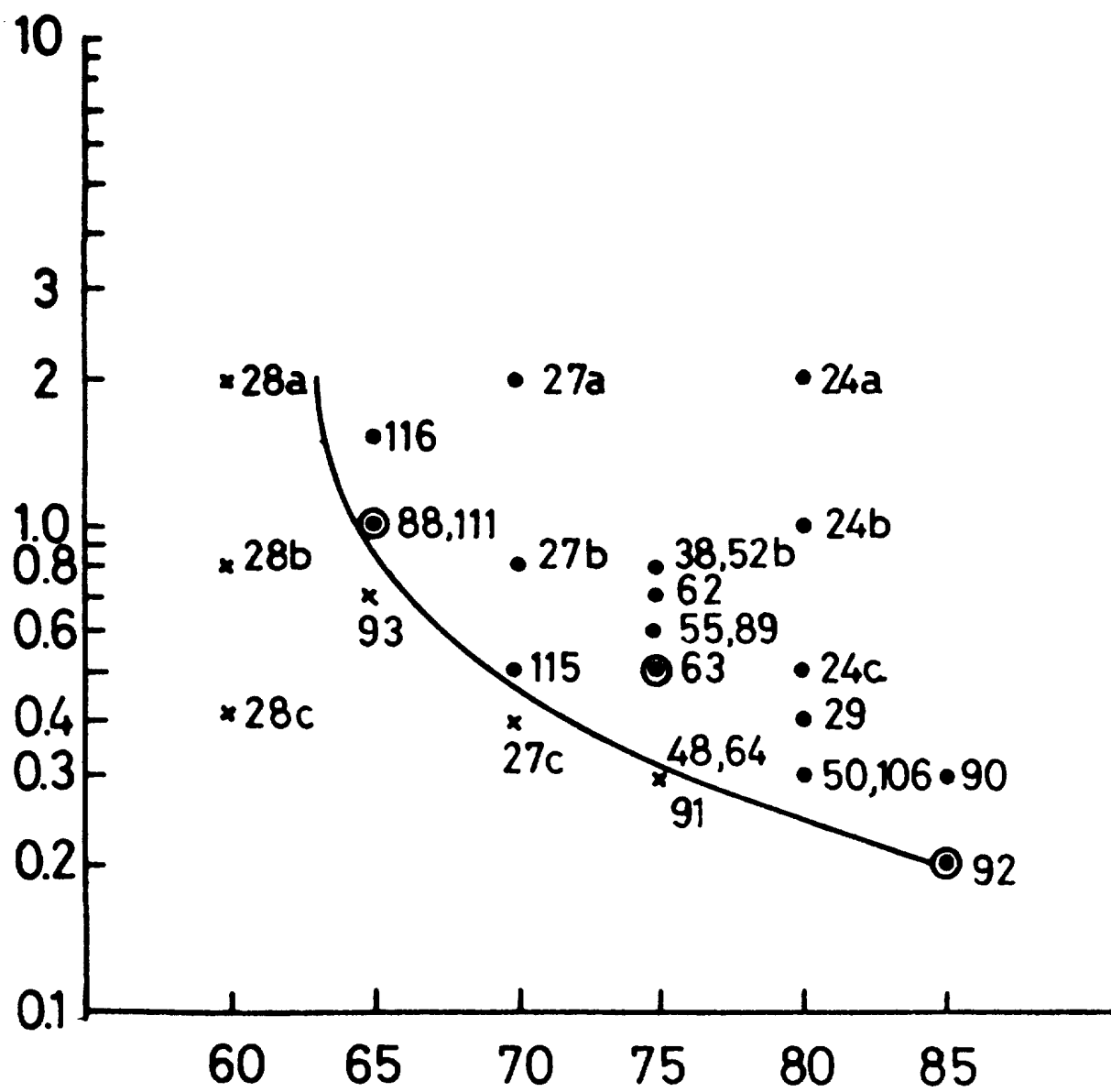


FIG. 1

69872

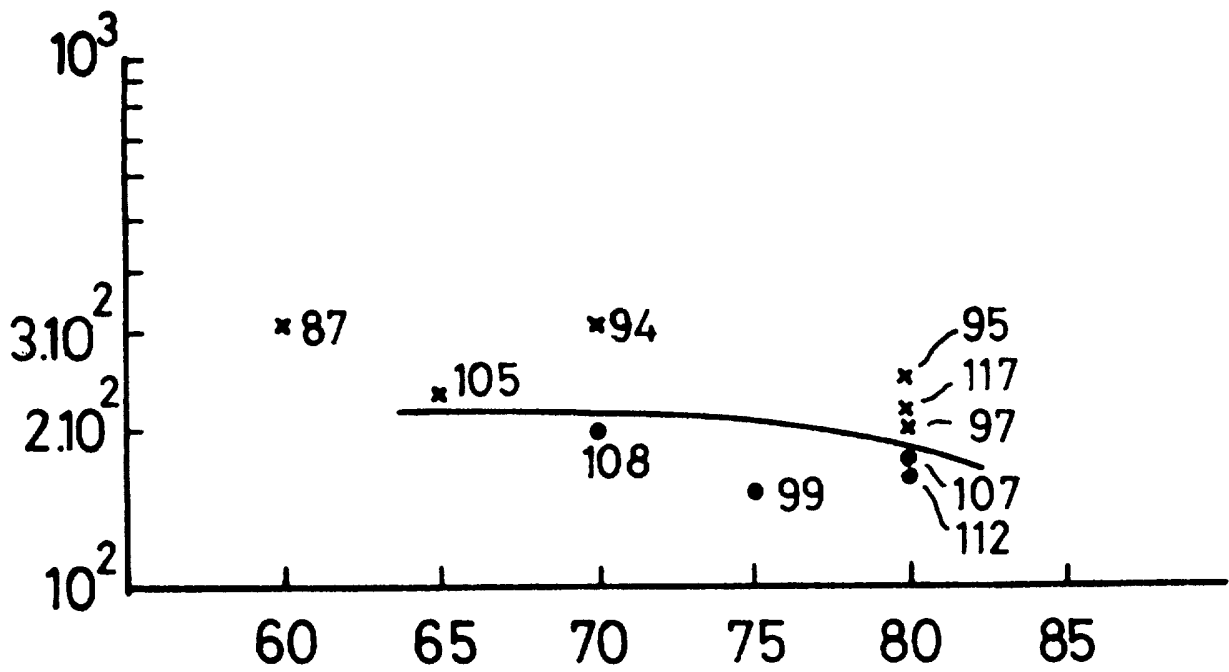


FIG.2