



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 65805

C Patentti myönnetty 10 07 1984

(45) Patent meddelat

(51) Kv. Ik. ³ / Int. Cl. ³ C 22 B 13/00, 11/00

(21) Patenttihakemus — Patensöknings	803096
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	30.09.80
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	30.09.80
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	31.03.82
(44) Nähtävölkäpänön ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.03.84
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	

(71) Outokumpu Oy, Outokumpu, FI; Töölönkatu 4, 00100 Helsinki 10,
Suomi-Finland(FI)

(72) Jussi Kalevi Rastas, Pori, Kaarlo Matti Juhani Saari, Vanha-Ulvila,
Väinö Viljo Heikki Hintikka, Vanha-Ulvila, Jaakko Olavi Leppinen,
Vammala, Aimo Ensio Järvinen, Kokkola, Suomi-Finland(FI)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä lyijyn, hopean ja kullon talteenottamiseksi elektrolyyttisen
sinkkiprosessin rautapitoisesta jätteestä - Förfarande för återvinning
av bly, silver och guld ur järnhaltigt avfall från en elektrolytisk
zinkprocess

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään, jolla elektrolyyttisen
sinkkiprosessin ja erityisesti sinkkipasutteen liuotusmenetel-
män yhteydessä toteutetaan sinkin, kuparin ja kadmiumin korkean
talteensaannin ohella myös lyijyn, hopean ja kullon talteenot-
to rautapitoisesta jätteestä edullisella ja yksinkertaisella
tavalla.

Elektrolyyttisen sinkkiprosessin lähtöaineena on sulfidinen
sinkkirikaste, josta pasuttamalla saadaan oksidinen tuote,
sinkkipasute. Tämä sisältää pääkomponentin, sinkkioksidin,
ohella käytönnöllisesti katsoen kaiken alkuperäisen rikasteen
raudan sitoutuneena sinkkiin sinkkiferriitiksi. Raudan määrä
rikasteessa vaihtelee yleensä 5-15 % rikasteesta riippuen.
Rikasteen rautapitoisuutena noin 10 % edustaa nykyisille raaka-
aineille tyypillistä arvoa. Tämä merkitsee silloin, että noin
10 % rikasteen sinkistä on sitoutuneena sinkkiferriittiin,
 $ZnFe_2O_4$, jonka määrä tässä tyypillisessä tapauksessa on
21,5 % pasutteen kokonaismäärästä.

Sinkkirikaste sisältää sinkin ohella myös muita arvometalleja kuten Cu, Cd, Pb, Ag ja Au, joiden talteenotolla on sinkkiprosessin kokonaistaloudessa huomattava merkitys. Sinkkiprosessia suunniteltaessa tai prosessimuutoksia tehtäessä on kuitenkin otettava huomioon useiden rikasteen sisältämien alkuaineiden käyttäytyminen prosessissa. Eräät näistä (Zn, S, Cu, Cd, Pb, Ag, Au) vaikuttavat ensisijaisesti sinkkiprosessin taloudellisuuteen, kun taas toisilla (Fe, Cu, Ni, Ge, Tl, In, Ca, Mg, Mn, Cl, F) on vähemmän tai ei lainkaan taloudellista merkitystä, mutta ne on otettava tarkasti huomioon prosessin toimivuutta ajateltaessa. Lisäksi on alkuaineita, joilla on merkitystä ympäristösuojelun (S, Hg, Se), sivutuotteiden laadun (Hg, Se, As, Sb, Sn) tai jätteiden muodostumisen (Fe, Si, Al, Ca) kannalta.

Prosessin taloudellisuudelle on ensiarvoisen tärkeätä, että sinkin talteensaanti on korkea. Nykyisin hyvänä pidettävässä prosessiratkaisussa on asetettava tavoitteeksi sinkin talteen saannille vähintään 97-98 % ja lisäksi edellä mainittujen arvoaineiden mahdollisimman hyvä talteenottaminen myyntikelpoisessa muodossa.

Tyypillisen sinkkirikasteen keskimääräisiksi arvometallipitoisuuksiksi voidaan olettaa likimäärin seuraavat arvot: Zn 53 %, Cu 0,5 %, Cd 0,2 %, Pb 1 %, Ag 60 g/t, Au 0,5 g/t. Tämä merkitsee, että tuotteiden nykyhinnoilla kuparin ja kadmiumin yhteinen arvosisältö on 4-5 %, lyijyn, hopean ja kullan 8-10 % sekä lisäksi rikin arvo laskettuna rikkihappona 5-6 % eli sivutuotteiden arvosisältö yhteensä noin 20 % prosessin päätuotteena olevan sinkin arvosta. Näin ollen on selvää, että kilpailukykyiselle prosessille on oleellista myös mainittujen sivutuotteiden mahdollisimman täydellinen talteensaanti.

Mitä tulee mainittuihin haitallisiin aineisiin erityisesti rautaan ei sen talteensaannilla ole erityistä taloudellista merkitystä (raudan arvo rautamalmina on noin 0,2 % sinkin arvosta); sen sijaan prosessissa muodostuvat rautayhdisteet aiheuttavat usein vaikeasti ratkaistavan jäteongelman.

Ennen vuotta 1965 elektrolyttisessä sinkkiprosessissa oltet-

tiin yleisesti talteen laimealla happoliuotuksella lähinnä sinkkioksidin ja -sulfaattiin sitoutunut sinkki liukenemattoman ferriittisen aineksen muodostaessa liuotusjätteen, joka useissa tapauksissa ohjattiin jätealueille. Tällöin menetelmän kannalta haitallisen raudan mukana menetettiin jätealueelle myös ferriittiin sitoutunut sinkki, kupari ja kadmium sekä liuotusolosuhteissa liukenemattomina yhdisteinä pysyneet lyijy, hopea ja kulta. Tällöin metallien talteensaantoasteet olivat tyypillisesti sinkille 87-89 %, kuparille noin 50 % ja kadmiumille 50-60 % sekä lyijylle, hopealle ja kullalle 0 %. Ferriittisen liuotusjätteen määrä oli keskimäärin noin kolmannes prosessiin syötetyn pasutteen määrästä. Mainittua menettelytapaa sovellettiin, koska ei tunnettu pasutteen sisältämien suurten rautamäärien erottamiseen sopivaa menetelmää.

Tässä suhteessa oleellisen parannuksen toivat toisaalta Steintveit'in ja toisaalta Haigh & Pickering'in vuonna 1965 jättämät patenttihakemukset (norjalainen patentti n:o 108047 ja australialainen patentti n:o 401 724), joiden esittämissä ratkaisuissa ferriittit liuotettiin ja rauta saostettiin hyvin laskeutuvan ja suodattuvan jarosiittiyhdisteen muodossa. Edellisessä saostettiin rauta atmosfäärisissä olosuhteissa käyttäen saostuksessa syntyvän rikkihapon neutralointiin sinkkipasutteen sinkkioksidia. Jälkimmäisessä raudan saostus suoritettiin autoklaavissa ilman neutralointia. Jarosiittiprosessi on edellisen patentin mukaisena menetelmänä täydennettynä jarosiittisakan happamalla pesulla (norjalainen patentti n:o 123 248) löytänyt laajan käytön sinkkiteollisuudessa. Menetelmä on kuvattu mm. artikkelissa G. Steintveit "Die Eisenfällung als Jarosit und ihre Anwendung in der Nassmetallurgie des Zinks", Erzmetall 23 (1970) 532-539.

Jarosiittiprosessissa sinkin saanto kohoaa välille 97-98 %, kadmiumin saanto 90-95 %, kuparin saanto 80-90 % sekä lyijyn, hopean ja kullan saannot 70-80 %. Prosessista poistetaan jarosiittisakka, jonka rautapitoisuus on likimäärin 30 % ja määrä vajaa 30 % prosessiin syötetyn pasutteen määrästä. Sakka muodostaa monesti - erityisesti suuren vuotuisen määränsä johdosta - ao. teollisuuslaitokselle jäteongelman. Prosessin liuotusvaiheesta poistetaan liuotusjäte, joka sisältää pääosan rikas-

teen lyijystä, hopeasta ja kullasta. Liuotusjätteen määrä on useimmiten noin 5 % pasutesyötön määrästä. Jätteen lyijypitoisuus on yleensä noin 20 %. Tällaisen liuotusjätteen matala lyijypitoisuus ja sen oksidinen ja sulfaattinen koostumus ovat alentaneet sen kaupallista arvoa, ja siksi on ymmärrettävissä, että se aikaisemmin lyijyn ja jalometallien suhteellisen matalan hintatason vallitessa ei tarjonnut erityisen kiinnostavaa prosessoinnin kohdetta, ja saatettiin monessa tapauksessa ohjata jarosiittisakan ohella jätealueelle.

Pian jarosiittiprosessin jälkeen kehitti Société de la Vieille Montagne goethiittiprosessin (belgialainen patentti n:o 724 214). Se eroaa jarosiittiprosessista raudan pelkistysvaiheeseen ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) ja raudan saostusvaiheeseen osalta. Rauta saostetaan goethiittinä käyttäen saostuksessa syntyvän rikkihapon neutralointiin sinkkipasutteen sinkkioksidia.

Goethiittiprosessin metallisaannot ovat suurin piirtein samat kuin jarosiittiprosessissa. Prosessista poistetaan rautasakka ja liuotusjäte. Viimeksi mainittu on laadultaan ja määrältään samanlainen kuin jarosiittiprosessin liuotusjäte. Rautasakka on nyt goethiittipohjainen ja sen rautapitoisuus on noin 45-48 %. Sen määrä on selvästi pienempi kuin vastaavan sakan jarosiittiprosessissa, mutta tässäkin tapauksessa lähes 20 % sinkkipasutteen syötön määrästä. Goethiittiprosessia on kuvattu artikkelissa J.N. André, N.J.J. Masson "The Goethite Process in Retreating Zinc Leaching Residues" AIME Annual Meeting, Chicago, February, 1973.

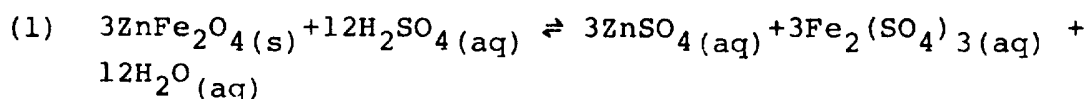
Kuten edellä esitetyistä lyhyistä menetelmäkuvauksista selviää sekä jarosiitti- että goethiittiprosessi tuottavat suhteellisen suuret rautasakkamäärät, jotka eivät ilman jatkokäsittelyä sovellu esimerkiksi raakauraudan valmistukseen ja joille ei ole löytynyt muutaakaan käyttöä, vaan ne on säännönmukaisesti ohjattu jätealueille.

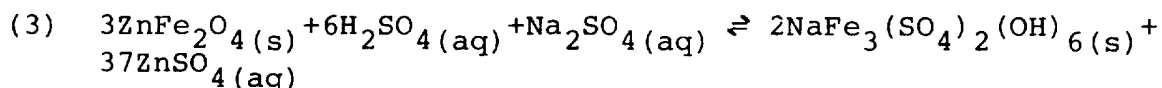
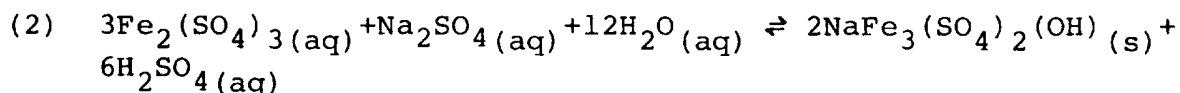
Pyrkimys jätehaitan pienentämiseen on johtanut sellaisten ratkaisujen hakemiseen, joissa rauta saadaan erotetuksi riittävän puhtaana hematiittina tarkoituksella ohjata se rautateollisuuden raaka-aineeksi. Tältä pohjalta ovat kehittyneet hema-

tiittiprosessit, joissa rauta saostetaan autoklaavivaiheessa prosessiliuoksesta hematiittina. Ensimmäisen hematiittiprosessiratkaisun kehitti The Dowa Mining Company, ja prosessi on käytössä sinkkitehtaalla Iijimassa Japanissa. Menetelmää on kuvattu artikkelissa S. Tsumoda, J. Maeshiro, E. Emi, K. Sekine "The Construction and Operation of the Iijima Electrolytic Zinc Plant" TMS Paper Selection AIME A-73-65 (1973).

Toisen hematiittiprosessin on kehittänyt äskettäin Ruhr-Zink GmbH Saksan liittotasavallassa. Menetelmää on kuvattu DT-OS 26 24 657 ja DT-OS 26 24 658 sekä artikkelissa A. von Röpenack "Die Bedeutung der Eisenfällung für die hydrometallurgische Zinkgewinnung" Erzmetall Bd 32 (1979) 272-276.

Outokumpu Oy on kehittänyt jarosiittiyhdisteiden hyväksikäyt-
töön perustuvan prosessiratkaisun, konversioprosessin, jossa on kiinnitetty erityisesti huomiota sinkin, kuparin ja kadmiu-
min korkeaan talteensaantiin ja sinkkipasutteen liuotusproses-
sin yksinkertaistamisen. Menetelmä on ollut vuodesta 1973
lähtien käytössä Outokumpu Oy:n sinkkitehtaalla Kokkolassa.
Prosessia käyttöönotettaessa oli tehtaan raaka-ainepohja lyi-
jyn, hopean ja kullan suhteen niin matala, että niiden talteen-
otto ei metallien silloisten hintasuhteiden vallitessa näyt-
tänyt taloudellisesti perustellulta. Sen sijaan nähtiin ai-
heelliseksi pyrkiä rikasteen sisältämien sinkin, kuparin ja
kadmiumin mahdollisimman korkeaan talteenottoon sekä laitteis-
ton ja prosessointitavan yksinkertaisuuteen. Osoittautui, että
luopumalla aikaisemmin kuvattuun jarosiittiprosessiin normaalis-
ti liittyvästä erillisestä lyijyä ja jalometalleja sisältävästä
liuotusjätteen erottamisesta, voitiin jarosiittiprosessiin
tavallisesti kuuluvat vaiheet - ferriittiliuotus, (esineutra-
lointi), jarosiittisaostus ja jarosiittisakan hapan pesu - yh-
distää yhdeksi prosessivaiheeksi, jossa samanaikaisesti fer-
riitti liukenee kuluttaen happoa) ja rauta saostuu jarosiitti-
na (tuottaen happoa), ja siten yksinkertaistaa sinkkipasutteen
liuotusprosessia. Tällöin prosessissa tapahtuvia ilmiöitä ku-
vaavat reaktiot (1) ja (2)





ovat keskenään vuorovaikutuksessa ja muodostavat summareaktion (3), jossa sinkkiferriitin sinkki menee liuokseen ja rauta konvertoituu samassa vaiheessa liuoksen kautta jarosiittifaasiin. Sinkin liuotus- ja kokonaissaannot ovat vastaavasti 98-99 % ja 97,5 - 98,5 % ja kuparin sekä kadmiumin kokonaissaannot 85-90 %. Menetelmää on kuvattu suomalaisessa patenttihakemuksessa 410/73 ja artikkeleissa T-L Huggare, S. Fugleberg, J. Rastas "How Outokumpu Conversion process raises zinc recovery" World Min. (1974) 36-42 ja J. Rastas, S. Fugleberg, L-G Björkqvist, R-L Gisler "Kinetik der Ferritlangung und Jarositfällung" Erzmetall Bd. 32 (1979) 117-125.

Toisaalta raaka-ainepohjan muuttuminen aikaisempaa enemmän lyjyä, hopeaa ja kultaa sisältäviksi ja toisaalta näiden metallien - erityisesti jalometallien - hintasuhteissa tapahtuneet muutokset pakottavat nykyisin suunnittelemaan sinkkipäätteen liuotusprosessin sellaisiksi, että niissä sinkin, kuparin ja kadmiumin korkean talteensaannin ohella vastaava on saavutettava myös lyijyn, hopean ja kullin suhteen.

Aikaisemmin referoiduissa jarosiitti- ja goethiittiprosesseissa syntyy kuumassa happoliuotusvaiheessa liuotusjäte, joka ei sisällä enää ferriittejä mutta sisältää kaiken neutraaliliuotusvaiheeseen syötetyn päätteen sisältämän lyijyn, hopean ja kullin. Tämän liuotusjätteen lyijypitoisuus on yleensä suhteellisen matala, usein noin 20 %. Jätteen matala lyijypitoisuus ja sen oksidinen ja sulfaattinen koostumus alentavat sen kaupallista arvoa. Siksi on ymmärrettävissä, että tämän - alunperin myytäväksi tarkoitetun - liuotusjätteen edelleen käsittelemiseksi on kehitetty menetelmiä, joilla jätteen sisältämä lyijy, hopea ja kulta saadaan paremmin myytävään muotoon.

Asturiana De Zinc S.A. on suomalaisessa patenttihakemuksessaan 3435/70 esittänyt menetelmän, jossa edellä kuvatulla tavalla muodostunutta kuuman happoliuotuksen liuotusjätettä, missä lyijy on lyijysulfaattina ja hopea hopeakloridina ja -sulfidina, uutetaan kloridilla kyllästetyllä ja happamaksi tehdyllä

liuoksella sellaisten yhdisteiden, jotka kiihdyttävät jäännöksissä olevien metallisulfidien hapettumista, kuten kuparikloridien, läsnäollessa, lämpötilassa, joka on ympäristön lämpötilan ja liuoksen kiehumispisteen välillä, uuttamisen tapautuessa yhdessä tai useammassa vaiheessa. Tällöin hopeakloridi ja lyijysulfaatti molemmat liukenevat muodostaen hopea- ja lyijyklaridikomplekseja. Hopeasulfidin muuntumista hopeakloridiksi pyritään edistämään sopivien reagenssien, kuten kuparikloridin, lisäyksillä. Sekä lyijy että hopea voidaan erottaa liuoksesta liukenemättöminä suoloina, kuten sulfideina tai saostamalla metallit peräkkäin liuoksesta sementoimalla käyttäen tähän reagensseina lyijyä ja sinkkiä.

Société des Mines et Fonderies de Zinc de la Vieille Montagne'n suomalaisen patenttihakemuksen 761582 kohteena on menetelmä, jossa otetaan talteen kuuman happoliuoksen liuotusjätteestä, joka ei enää sisällä ferriittiä, toisaalta jalometalleja, varsinkin hopeaa ja toisaalta lyijyä. Menetelmälle on tunnusomaista, että liuotusjäte lietetään veteen, lietteen pH säädetään välille 1-5, lisätään sulfidien kokoojaa ja vaahdotetaan. Saadaan toisaalta sulfidikonsentraatti, joka sisältää hopeaa, sulfideja - ennen kaikkea hopeasulfidia ja sinkkisulfidia - ja alkuainerikkiä, ja toisaalta vaahdotusjäte. Vaahdotusjätelietteen pH säädetään välille 1-4, lisätään orgaanista anionista kokoojaa ja vaahdotetaan. Saadaan lyijysulfaattikonsentraatti ja vaahdotusjäte, joka sisältää piidioksidia, rautaoksideja ja kalsiumsulfaattia.

Myös Asturiana de Zinc S.A:n suomalaisen patenttihakemuksen 214/74 kohteena on menetelmä, jossa vaahdotuksen avulla otetaan talteen lyijyä ja hopeaa sinkkiprosessissa neutraaliliuotusjätteen kuuman happoliuotuksen jälkeisestä liuotusjätteestä, joka ei enää sisällä ferriittejä. Menetelmälle on tunnusomaista, että ensin vaahdotetaan sopivia kokoojia käyttäen suurin osa hopeasta, rikistä ja sinkistä ilman rikityksaineita, vaahdotetulle tuotteelle suoritetaan kertaus 1-3 kertaa, jolloin saadaan hopean, rikin ja sinkin suhteen rikastunut konsentraatti, kun taas jäännös käsitellään lyijysulfaatin pintaa aktiivivalla aineella, joka parhaiten on natriumsulfidi, jolloin jäännöksen sisältämän lyijysulfaatin pinta aktivoituu ja kun

lisätään sopivaa kokoojaa vaahdottuu täten naamioitu lyijysulfaatti. Saatu tuote kerrataan 1-3 kertaa, jonka jälkeen saadaan lopullinen lyijysulfaattirikaste.

Japanilainen yhtiö, Mitsubishi Metal Corporation, on jo vuonna 1961 suunnitellut prosessin hopean talteenottamiseksi vaahdotamalla sinkkipasutteen liuotusprosessin ferriittisestä liuotusjätteestä. Ferriittinen liuotusjäte on aikaansaatu käsittelemällä neutraaliliuotusjätettä lievästi happamissa olosuhteissa ($\text{pH} = 1,8$), jolloin vapaa sinkkioksidi liukenee sinkkiferriitin jäädessä liukenematta. Menetelmää on lyhyesti kuvattu artikkelissa E. Moriyama, Y. Yamamoto "Akita Electrolytic Zinc Plant and Residue Treatment of Mitsubishi Metal Mining Company, Ltd.", AIME World Symposium on Mining & Metallurgy of Lead and Zinc, Vol II, 1970, 198-222. Myöhemmin on menetelmää esitelty - sen silloisessa muodossa ja aikaisempaa yksityiskohtaisemmin - artikkelissa Y. Yamamoto "Silver Recovery from Zinc Residue" TMS Paper Selection AIME A 77-18 (1977). Menetelmän mukaan ferriittinen liuotusjäte lietetään veteen, lietteeseen lisätään sulfidien kokoojaa ja vaahdon muodostajaa ja vaahdotetaan. Vaahtoon nousevat ensisijaisesti ferriittisen liuotusjätteen sulfidiset faasit sfaleriitti (ZnS) ja argentiitti (Ag_2S). Hopean ja kullan talteensaannot menetelmällä ovat vastaavasti väleillä 75-80 % ja 30-35 %.

Tarkasteltaessa sinkkipasutteen liuotusprosessien yhteydessä toteutettuja tai ehdotettuja lyijyn ja hopean talteenottomenetelmiä nähdään, että suomalaisten patenttihakemusten 3435/70, 761582 ja 214/74 esittämät ratkaisut kohdistuvat liuotusjätteen - joka on neutraaliliuotusjätteen kuumasta happoliuotuksesta ulostuleva liuotusjäte - jatkokäsittelyyn ja että ratkaisut liittyvät siten monivaiheisten jarosiitti- ja goethiittiprosessien käyttöön. Kun näihin vielä lisätään kuuman happoliuotusjätteen tai usein myös vahvahappoliuotusjätteeksi kutsutun materiaalin jatkokäsittely joko kloridiliuotusta tai vaahdotusta apuna käyttäen, saadaan monesta osaprosessista koostunut kokonaisuus, jonka prosessiteknillisessä hallinnassa ilmenevät vaikeudet ovat suhteessa kokonaisprosessin kompleksisuuteen.

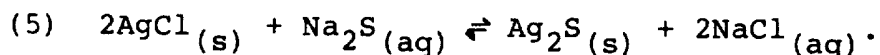
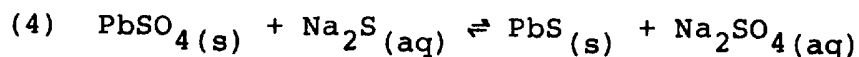
Mitsubishi Metal Corporation'in menetelmän kohteena on fer-

riittäinen liuotusjäte ja siinä erityisesti hopean talteenotto. Tämä toteutetaan liuotusjätteeseen kohdistuneella suoralla vaahdotusmenetelmällä. Menetelmällä ei saada talteen liuotusjätteen sisältämää lyijyä, kullan talteensaanto, 30-35 %, on matala ja hopeankin talteensaanto jää 75-80 %:iin.

Jos taas tarkastellaan Outokumpu Oy:n suomalaisen patenttihakemuksen 410/73 mukaista prosessia, nähdään, että liuotusprosessin teknillinen toteutustapa on - sekä laitteiston että prosessin säädön kannalta - yksinkertainen. Puutteena on, että sillä ei saada talteen rikasteen sisältämää lyijyä, hopeaa ja kultaa, vaan ne menetetään jarosiittisakan mukana jätealueelle. Tähän suomalaisen patenttihakemuksen 410/73 esittämän prosessin haitaan tuo tämän keksinnön mukainen menetelmä parannuksen.

Nyt on yllättäen havaittu, että lyijy, hopea ja kulta voidaan selektiivisesti sulfidoida ferriittijätteestä ilman että liuoksessa oleva sinkki samalla sulfidoituisi ilman että ferriittiä olennaisesti liukenisi samalla.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä, jonka pääasialliset tunnusmerkit ilmenevät patenttivaatimuksesta 1, ohjataan neutraaliliuotusvaiheesta otettu ferriittinen liuotusjäte näin olleen sulfidointivaiheeseen, jossa liuotusjätteen lyijysulfaatin lyijy ja hopeayhdisteiden, kuten hopeakloridin, hopea sulfidoidaan täydellisesti suljetussa reaktorissa lyijyyn ja hopeaan nähden ekvivalentilla sulfidimäärällä. Sulfidointiaineina voidaan käyttää Na_2S , $\text{Ca}(\text{HS})_2$ tai H_2S . Suljetussa reaktorissa tai reaktoreissa tapahtuvat sulfidointireaktiot - sulfidointiaineena natriumsulfidi - ovat seuraavat:



Sulfidointivaiheesta liete johdetaan vaahdotusvaiheeseen, jossa sulfidien kokoojia, oksidisen materiaalin painajia ja vaahdon muodostajia käyttäen suoritetaan sulfidien vaahdotus. Vaahdotus pyritään suorittamaan siten ja sellaisissa olosuhteissa, että vaahtoon nousevat ensisijaisesti Ag_2S ja PbS . Yleensä myös ferriittiseen liuotusjätteeseen sisältyvä pasut-

tamaton sinkkisulfidi ja mahdollisesti sulfidointivaiheessa syntynyt sinkkisulfidi nousevat sulfidiseen vaahtoon.

Keksinnöllä saavutetaan mm. ne edut, ettei ferriittiä tarvitse liuottaa ennen lyijyn, hopean ja kullan vaahdottamista ja lisäksi nämä arvoaineet saadaan olennaisesti kvantitatiivisesti talteen yhteisrikasteena.

Vaahdotusvaiheessa erotetaan sulfidinen, ferriittinen ja liuosfaasi toisistaan. Ferriittinen faasi, johon sisältyvät myös pasutteen sivukivi ja prosessissa muodostunut kipsi, johdetaan suomalaisen patenttihakemuksen 410/73 mukaiseen konversiovaiheeseen, johon myös syötetään sellaiset rikkihappo- ja NH_3 -, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - tai Na_2SO_4 -määrät, että ne ovat vaiheeseen tulevaan ferriittimäärään nähden ekvivalentteja reaktion (3) mukaan ja lisäksi siten mitoitettuja, että vaiheen lopussa rikkihappopitoisuus asettuu välille 15-80 g/l edullisesti välille 30-50 g/l ja NH_4 - tai Na-pitoisuus välille 3-5 g/l.

Keksintöä selostetaan alla lähemmin viitaten oheiseen piirustukseen, joka esittää kaaviollisesti tämän keksinnön mukaisen menetelmän kytkennän eli millä tavalla ferriittisen liuotusjätteen sulfidointi- ja vaahdotusvaiheet kytketään suomalaisen patenttihakemuksen 410/73 mukaiseen prosessiin. Kuvioon on merkitty myös suomalaisen patenttihakemuksen 760486 mukainen jaro-siitin kierrätys konversiovaiheessa, joka kierrätys tehostaa konversiovaiheen toimintaa siten, kuin on esitetty mainitussa patenttihakemuksessa ja myös artikkelissa J. Rastas, S. Fugleberg, L-G Björkqvist, R-L Gisler "Kinetik der Ferritlaugung und Jarositfallung" Erzmetall Bd. 32 (1979) 117-125.

Liuottamalla sinkkipasutteensta pois sen sinkkioksidi- ja sinkkisulfaattifaasit jää jäljelle ferriittinen liuotusjäte. Ferriittinen liuotusjäte sisältää pasutteen sinkkiferriitin, passuttamattoman sinkkisulfidin ja liuotusolosuhteissa liukenemattomat tai liukenemattomiksi yhdisteiksi muuntuneet pasutteen sivukomponentit, kuten lyijysulfaatin, hopeayhdisteet, kipsin, silikaatit ja piidioksidin. Tällainen selektiivinen liuotus voidaan suorittaa prosessin rikkihappopitoisella paluuhappoliuoksella säätämällä liuotuksessa pH-arvo välille 1,5-2,5.

Sopiva liuotuslämpötila on 70-95°C. Käytännössä ferriittinen liuotusjäännös saadaan aikaan esimerkiksi kaksivaiheisella vastavirtaisella neutraaliliuotuksella, kuten on esitetty suomalaisessa patenttihakemuksessa 410/73, tai kaksivaiheisella myötävirtaisella neutraaliliuotuksella. Tässä jälkimmäisessä vaihtoehdossa pasutteesta liuotetaan selektiivisesti sen sinkkioksiidi- ja sinkkisulfaattifaasit edellä mainituissa liuotusolosuhteissa. Liuotuksen jälkeen erotetaan kiintoainefaasi, ferriittinen liuotusjäte. Se pestään ja johdetaan sulfidointivaiheeseen, jossa sen sisältämä lyijy ja hopea, jotka ovat ferriittisessä liuotusjätteessä niukkaliukoisine yhdisteinä, sulfidoitaan. Ferriittisestä liuotusjätteestä erotettu liuosfaasi neutraloidaan pH-välille 4-5 pienellä sinkkipasutemäärällä. Tässä vaiheessa jäljelle jäänyt kiinto-faasi erotetaan laskeuttamalla ja palautetaan edelliseen - sinkkioksidin - liuotusvaiheeseen. Liuos, jota yleensä kutsutaan raakaliuokseksi, johdetaan liuospuhdistukseen.

Ferriittisen liuotusjätteen sulfidointi suoritetaan suljetuissa reaktoreissa, joihin johdetaan lyijyyn ja hopeaan nähden reaktioiden (4) ja (5) mukaan ekvivalentti määrä sulfidia esimerkiksi natriumsulfidi- tai kalsiumvetysulfidi-liuoksen muodossa. Reaktorit mitoitetetaan lietteen syöttönopeuteen nähden sellaisiksi, että lietteen viive reaktoreissa eli sulfidien saostusaika on sopiva. Sulfidoinnissa pyritään saostumisnopeuden säädöllä - säätämällä saostumisnopeus riittävän hitaaksi - sekä lyijy- ja hopeasulfidiytimien käytöllä huolehtimaan siitä, että lyijy- ja hopeasulfidi saostuvat valmiiden lyijy- ja hopeasulfidiytimien päälle ilman että sulfidit muodostaisivat alkuperäisten lyijy- ja hopeayhdisteiden ympärille tiiviitä sulfidikalvoja. Lisäksi ytimien määrällä, lämpötilalla, liuoksen pH:n ja saostumisnopeuden säädöllä voidaan vaikuttaa sulfidipartikkelien raekokoon. Liuoksen pH:n ja sulfidisyötön säätelyllä voidaan estää suurimmalta osalta epätoivottu sinkkisulfidin saostuminen. Sulfidoinnin tarkoituksena on viedä ferriittisessä liuotusjätteessä niukkaliukoisine yhdisteinään olevat lyijy ja hopea täysin sulfidimuotoon.

Sulfidoidun ferriittisen liuotusjätteen vaahdotusvaiheessa pyritään etsimään sellaiset vaahdotusolosuhteet, että lyijy- ja hopeasulfidit menevät mahdollisimman täydellisesti vaahdotusrikasteeseen.

Kun jalometalleja ja lyijyä sisältävä materiaali on sulfidoitu keksinnön mukaisesti, suoritetaan em. arvometallien talteenotto sinänsä tunnetulla vaahdotusmenetelmällä, jolloin pH-alue on hapan, edullisesti 2-4. Sulfidointikäsitteystä tuleva liete johdetaan sen jälkeen kun pH on säädetty halutulle alueelle valmennukseen, johon lisätään tunnettua sulfidikokoojaa (ksantaattia, ditiofosfaattia, tiokarbamaattia tms.). Kokoojalisyöksen yhteydessä lisätään pieni määrä vaahdotetta (esim. trietoksibutaani, TEB) ja mahdollisesti tarvittava modifiointi- (pinta-aktiivisuutta pienentävä) kemikaali. Valmennuksen jälkeen johdetaan k.o. liete vaahdotuskennostoon, jossa arvometallimineraalit saadaan vaahdotuotteeseen ja ei-toivotut mineraalit ei-vaahdottuvaan tuotteeseen. Kun rikasteelle (vaahdotuote) suoritetaan riittävän monta kertausvaahdotusta (4-6 kpl) saadaan haluttu lopputuotteen laatu. Tässä tapauksessa lyijysulfidirikaste, jossa Pb ~ 60 %; Ag 4000-4500 g/t vaahdotukseen tulevan lietteen kiintoainepitoisuus on edullisimmin 25-35 % lietteen painosta eli 300-500 g kiintoainetta/l lietettä.

Edellä esitetty ja myöhemmin esimerkissä yksityiskohtaisesti kuvattu sulfidointi- ja vaahdotusmenettely lyijyn ja hopean talteenottamiseksi ferriittisestä liuotusjätteestä soveltuu vastaavalla tavalla toteutettuna myös monille muille lyijyä ja hopeaa sisältäville materiaaleille. Yleisesti voidaan sanoa, että menetelmä soveltuu kaikille sellaisille materiaaleille, jotka sisältävät lyijyä ja hopeaa yhdisteinä, jotka ovat vastaavia sulfideja helppoliukoisempia. Useimmiten niukkaliukoinen lyijy-yhdiste on lyijysulfaatti ja niukkaliukoinen hopea-yhdiste hopeakloridi. Tällaisia lyijyä ja hopeaa sisältäviä materiaaleja ovat esimerkiksi suomalaisten patenttihakemusten 803097 ja 803098 mukaan syntyneet lyijy- ja hopeapitoiset hematiittipohjaiset kiintoaasit. Edellisessä menetelmässä kiintoaasi on syntynyt autoklaavi- ja jälkimmäisessä terminen käsittelyn tuloksena. Monesti myös sulfatoivalla pasutuksella tuotetaan vastaavia lyijy- ja hopeapitoisia hematiittipohjaisia kiintoainefaaseja.

Lyijyn, hopean ja kullan talteenottoa keksinnön mukaisella menetelmällä selostetaan yksityiskohtaisesti seuraavissa esimerkeissä.

Esimerkki 1

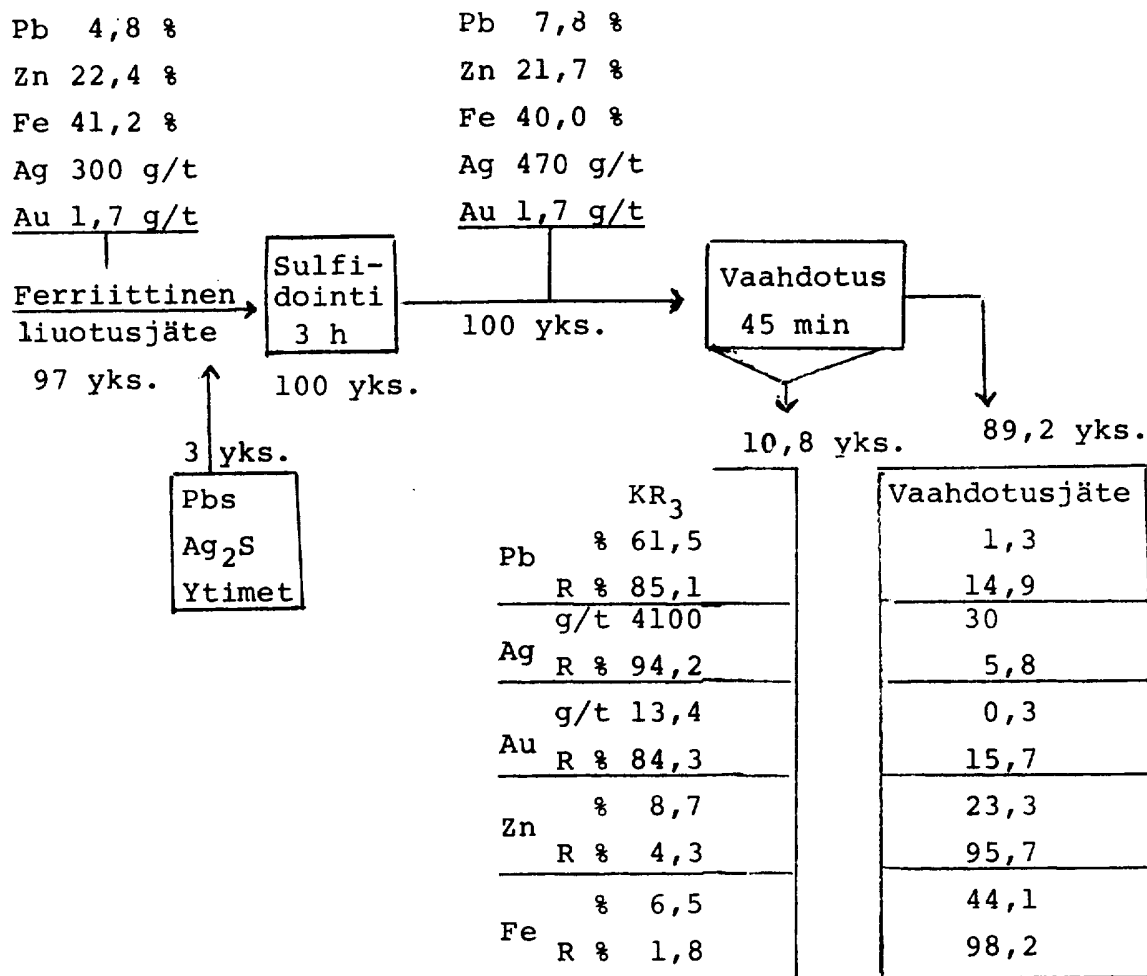
5000 g ferriittistä liuotusjätettä lietetettiin 10 l:aan H_2SO_4 -liuosta, jossa H_2SO_4 -pitoisuus oli 5 g/l. Lietteeseen lisättiin 300 g kosteaa PbS:a ja 20 g kosteaa Ag_2S :a. Lisättyjen sulfidien kosteuspitoisuus oli 40-50 %. Tällaisen lietteen sulfidointikäsitteily suoritettiin suljetussa reaktorissa, jossa oli voimakas potkurisekoitus, lämpötilamittaus, sulfidin-lisäyssysteemi ja vesimanometri paineen seuraamista varten. Lietteeseen lisättiin tällöin 500 ml 2,5 M Na_2S -liuosta tasaisella nopeudella kolmen tunnin aikana. Lämpötila pidettiin sulfidoinnin aikana 50°C :ssa. Liuoksen pH oli saostuksen lopussa 5,2. Ferriittinen liuotusjäte sisälsi ennen sulfidointia 22,4 % sinkkiä, josta vesiliukoista 0,05 % ja happoliukoista 0,16 %, rautaa 41,2 %, lyijyä 4,8 %, hopeaa 300 g/t ja kultaa 1,7 g/t. Hopea- ja lyijysulfidilisäyksen jälkeen seoksen hopeapitoisuus oli 470 g/t ja lyijypitoisuus 7,8 %.

Tällä näytteellä suoritettiin vaahdotuskokeita seuraavasti:

Koe 1

Lietteen kiintoainepitoisuus laimennettiin vettä lisäten 30 %:iin. Liete syötettiin vaahdotuskennoon, pH säädettiin H_2SO_4 :llä arvossa 2. Lietteeseen lisättiin tiofosfaattityyppistä sulfidikokoojaa (American Cyanamid, Aerofloat 242 promoter) 240 g/t ja TEB-vaahdotetta 60 g/t. Tätä seurasi noin 1 min valmennus mainitussa pH:ssa, jonka jälkeen vaahdotettiin esirikaste (vaahdotus kesti noin 15 min). Jäännöslietteeseen lisättiin em. kokoojaa 1100 g/t ja TEB-vaahdotetta 210 g/t ja noin 1 min valmennuksen jälkeen vaahdotettiin riperikaste jotka yhdistettynä kerrattiin kolme kertaa.

Seuraavassa taulukossa on esitetty havainnollisesti sulfidointiin menevän materiaalin, sulfidoinnista vaahdotukseen menevän materiaalin sekä vaahdotuksesta saadun rikasteen ja vaahdotusjätteen materiaalivirtaukset, niiden koostumus ja arvometallijakautuma vaahdotuksessa.



Koe 1

Kuten eo. taulukosta nähdään, on sulfidointi+vaahdotus erittäin tehokas ja yksinkertainen menetelmä mainittujen arvometallien talteenottamiseksi (eo. tapauksessa on esim. hopean, johon pääasiallisin arvo sisältyy, pitoisuus saatu lähes 9-kertaiseksi noin 95 prosentin saannolla).

Koe 2

Tässä kokeessa ovat sulfidointi ja sulfidoinnin syötemateriaali olleet täysin samanlaiset kuin kokeessa 1. Vaahdotuksessa on käytetty toisenlaista sulfidikokoojaa Aerophine 3418A (fosfiini-johdannainen, valmistaja American Cyanamid Company). Vaahdotus on muuten suoritettu samanlaisissa olosuhteissa kuin edellisessä esimerkissä. Aerophineä käytettiin 420 g/t etuvaahdotuksessa ja 180 g/t ripevaahdotuksessa samoin TEB-vaahdotetta 60 g/t ja 100 g/t vastaavasti. Vaahdotuksessa saatiin seuraava tulos (esirikaste + riperikaste kerrattu 4 kertaa).

	(KR ₄)		
	Syöte	Pb-Ag-sulfidirikaste	Vaahdotusjäte
Paino-%	100	10,3	89,7
Ag g/t	468	4300	30
Ag saanti %	100,0	95,0	5,0
Pb %	7,6	62,6	1,3
Pb saanti %	100,0	84,8	15,2
Zn %	21,3	8,6	22,8
Zn saanti %	100,0	4,2	95,8
Fe %	40,0	6,4	44,1
Fe saanti %	100,0	1,7	98,3

Eo. taulukosta nähdään, että tulostasoa (Ag-Pb saanti/pitoisuus) on täysin samaa luokkaa kuin edellisessä kokeessa 1, vaikka tässä kokeessa onkin käytetty erilaista sulfidimineraalien kokoojaa kuin edellisessä kokeessa, ts. sulfidikokoojan tyyppillä ei ole käytännöllistä merkitystä tuloksiin.

Koe 3

Seuraavassa kokeessa on vielä varmennus tästä, koska se on suoritettu ksantaattikokoojalla, KEX:llä (K-etyyliksantaatti). On tunnettua, että ksantaattien kestävyys vakavasti happamassa miljöössä ei ole niin hyvä kuin esim. tiofosfaattien. Tästä syystä on tämä koe suoritettu pH 3,5-4:ssä. Lietteen disper-siolla on oleellinen merkitys vaahdotuksen selektiivisyydelle, erikoisesti kun on kysymys erittäin hienosta materiaalista kuten tässä tapauksessa (~98 % - 74 μ m); 88 % - 37 μ m ja ~ 50 % - 5 μ m) pH-arvoa nostettaessa 2-3:n yläpuolelle tulevat em. vaikeudet vastaan. Vaikeudet on kuitenkin voitettavissa käyttämällä sppivaa lisäkemikaalia (esim. suomalaisen patenttihakemuksen n:o 782017 mukaista menetelmää). Tässä tapauksessa käytettiin 600 g/t pinta-aktiivisuuden poistavaa OK216:a (dionyyliifenolietyyleenioksidiaaddukti, etyleenioksidia 16 moolia), joka lisättiin valmennukseen yhdessä kokoojan (KEX) kanssa. Ksantaattia käytettiin 2000 g/t. Seuraavassa taulukossa saatu tulos.

	Syöte	Pb-Ag-sulfidi- rikaste (KR_5)	Vaahdotus- jäte
Paino-%	100	10,5	89,5
Ag g/t	47,2	4200	34
Ag saanti %	100,0	93,5	6,5
Pb %	7,8	61,5	1,5
Pb saanti %	100,0	82,8	17,2
Zn %	20,8	8,8	22,2
Zn saanti %	100,0	4,4	95,6
Fe %	39,8	6,8	43,7
Fe saanti %	100,0	1,8	98,2

Yllä olevassa taulukossa oleva tulos näyttää, kuten edellä jo todettiin, yhdessä kokeen 1 ja kokeen 2 tulosten kanssa, että käytettäessä keksinnön mukaista menetelmää ei saavutettu tulostasoa ole riippuvainen käytetystä sulfidimineraalien koojasta eikä myöskään happamassa miljöössä (pH 2-4) suoritetun kokeen tarkasta pH-arvosta (koe 1 ja koe 2 pH 2; koe 3 pH 3,5-4) kun tarvittaessa käytetään sopivia tunnettuja lisäkemikaaleja.

Esimerkki 2

Termisestä konversiosta (suomalainen patenttihakemus 803098) saatua hematitiittisakkaa lietettiin 2000 g 5 l:aan H_2SO_4 -liuosta, jossa H_2SO_4 -pitoisuus oli 5 g/l. Lietteeseen lisättiin 100 g PbS:a ja 500 mg Ag_2S :a, lisättyjen sulfidien kosteus oli 40-50 % H_2O . Sakan sulfidoinnissa käytettiin edellisen esimerkin mukaista järjestelyä, jolloin lisättiin 200 ml 2,5 M Na_2S -liuosta tasaisella nopeudella 3 tunnin ajan. Lämpötila pidettiin sulfidoinnin aikana $50^\circ C$:ssa. Liuoksen pH oli saostuksen lopussa noin 5.

Sulfidointiin syötetty materiaali sisälsi sinkkiä 0,7 %, rautaa 50,5 %, lyijyä 4,5 % ja hopeaa 240 g/t. Kun lietteeseen lisättiin Ag_2S ja PbS olivat pitoisuudet 6,9 % lyijyä, 380 g/t hopeaa.

Tällä materiaalilla suoritettiin vaahdotuskoe kuten kokeessa 2 ja saatiin seuraava tulos.

Paino-%	KR ₅		
	Syöte	Pb-Ag-sulfidirikaste	Vaahdotusjäte
	100	10,8	89,2
Ag g/t	380	3250	32
Ag saanti %	100,0	92,5	7,5
Pb %	6,0	57,8	0,73
Pb saanti %	100,0	90,5	9,5
Zn %	0,7	0,3	0,75
Zn saanti %	100,0	4,6	95,4
Fe %	50,5	18,8	54,3
Fe saanti %	100,0	4,0	96,0

Kuten taulukosta havaitaan, on saatu tulos täysin samaa luokkaa esimerkin 1 kokeiden tulosten kanssa hopean ja lyijyn saannin osalta. Lopullisen rikasteen matalampi hopeapitoisuus johtuu luonnollisesti lähtömateriaalin matalammasta hopeapitoisuudesta.

Esimerkki 3

Tässä tapauksessa on sulfidointi-vaahdotusprosessin lähtömateriaalina ollut autoklaavikonversiosta (suomalainen patenttihakemus 803097) saatu, esimerkin 2 lähtömateriaalia vastaava tuote.

2700 g autoklaavikäsittelystä saatua hematitiittipohjaista sakkaa lietetettiin 10 l:aan H₂SO₄-liuosta, jossa H₂SO₄-pitoisuus oli 5 g/l. Lietteeseen lisättiin 160 g PbS:a ja 1,2 g Ag₂S:a. Lisättyjen sulfidien kosteus oli 40-50 % H₂O.

Sulfidointikäsittely suoritettiin edellä esitettyjen esimerkkien mukaisessa laitteistossa, jolloin 2,5 M Na₂S-liuosta lisättiin 250 ml tasaisella nopeudella 3 h:n aikana. Lämpötila oli sulfidoinnin aikana, kuten aikaisemminkin 50°C. Liuoksen pH oli saostuksen lopussa noin 5.

Sulfidointiin menevä materiaali sisälsi rikkiä 0,6 %, rautaa 51,4 %, lyijyä 4,0 %, hopeaa 203 g/t ja kultaa 0,6 g/t. Kun lietteeseen oli lisätty alussa mainittu Ag₂S ja PbS, oli hopeapitoisuus 350 g/t ja lyijypitoisuus 6,8 %.

Näin saadulla materiaalilla suoritettiin vaahdotuskoe edellisen esimerkin tavoin ja saatiin siitä seuraava tulos.

Paino-%	KR ₅		
	Syöte	Ag-Pb-sulfidirikaste	Vaahdotusjäte
	100,0	10,2	89,8
Ag g/t	350	3200	27
Ag saanti %	100,0	93,0	7,0
Au g/t	0,6	5,1	0,09
Au saanti %	100,0	86,2	13,8
Pb %	6,8	60,7	0,68
Pb saanti %	100,0	91,0	9,0
Zn %	0,6	0,3	0,63
Zn saanti %	100,0	5,1	94,9
Fe	51,4	19,0	55,1
Fe saanti %	100,0	3,8	96,2

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä lyijyn, hopean ja kullan ottamiseksi talteen elektrolyyttisen sinkkiprosessin rautapitoisesta jätteestä vaahdottamalla rautapitoisen jätteen lietettä sulfidisen koojan läsnäollessa sulfidien vaahdottamiseksi ja erottamiseksi rautapitoisesta jätteestä, t u n n e t t u siitä, että rautapitoinen jäte sulfidoidaan selektiivisesti lyijyn, hopean ja mahdollisesti kullan muuttamiseksi olennaisesti kvantitatiivisesti sulfidiksi ennen rautapitoisen jätteen vaahdottamista suorittamalla sulfidointi suljetussa tilassa ja syöttämällä rautapitoisen jätteen lietteeseen lyijyn, hopean ja kullan määrään nähden suurin piirtein ekvivalenttimäärä sulfidia.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfidointi suoritetaan hienojakoisten lyijy- ja hopeasulfidiytimien läsnäollessa lyijy- ja hopeasulfidin estämiseksi saostumasta rautapitoisen jätteen lyijy- ja hopeayhdisteiden pinnalle.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että osa vaahdottamalla talteenotetusta sulfidirikasteesta palautetaan sulfidointiin mainituiksi ytimiksi.
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfidointi suoritetaan korotetussa lämpötilassa, edullisesti korkeintaan 80°C:ssa.
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfidointi suoritetaan pH-arvossa 3-6, edullisesti 4-5.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfidointi suoritetaan 2-6 tunnin sisällä, edullisesti noin 3 tunnissa.
7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfidoidun lietteen pH säädetään arvoon 2-4 ennen vaahdotusta.

Patentkrav

1. Förfarande för återvinning av bly, silver och guld från en järnhaltig rest av en elektrolytisk zinkprocess genom flotering av den järnhaltiga restens uppslamning i närvaro av en sulfidisk samlare för flotering och separering av sulfiderna från den järnhaltiga resten, k ä n n e t e c k n a t av att den järnhaltiga resten sulfideras selektivt för omvandling av blyet, silvret och eventuellt guldet kvantitativt till sulfider före floteringen av den järnhaltiga resten genom att utföra sulfideringen i ett slutet utrymme och mata till uppslamningen en i avseende på mängden bly, silver och guld i stort sett ekvivalent mängd sulfid.
2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att sulfideringen utföres i närvaro av finfördelade bly- och silver-sulfidkärnor för att hindra bly- eller silversulfiden från att utfalla på ytan av den järnhaltiga restens bly- och silverföreningar.
3. Förfarande enligt krav 2, k ä n n e t e c k n a t av att en del av det genom flotering återvunna sulfidkoncentratet återföres till sulfideringen som nämnda kärnor.
4. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att sulfideringen utföres vid förhöjd temperatur, lämpligen högst 80 °C.
5. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att sulfideringen utföres vid pH 3-6, lämpligen 4-5.
6. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att sulfideringen utföres inom 2-6 timmar, lämpligen cirka 3 timmar.
7. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att den sulfiderade uppslamningens pH regleras till värdet 2-4 före floteringen.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 214/74 (B 03 D 1/02, 761582 (C 22 B 19/22)).

