



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTELEGNINGSSKRIFT Nr. 143995**

**[C] (45) PATENT MEDDELT  
27. MAI 1981**

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 22 B 3/00

(21) Patentsøknad nr. 762636

(22) Inngitt 29.07.76

(23) Løpedag 29.07.76

(41) Alment tilgjengelig fra 29.03.77  
(44) Søknaden utlagt, utlegningskrift utgitt 16.02.81  
(30) Prioritet begjært 26.09.75, Frankrike, nr. 7529484

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved opparbeidelse av sulfatholdige rester fra elektrolytisk fremstilling av sink.

(71)(73) Søker/Patenthaver COMPAGNIE ROYALE ASTURIENNE DES MINES,  
42 Avenue Gabriel, Paris, Seine og  
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE (C.E.A.),  
29 Rue de la Fédération, Paris, Seine,  
Frankrike.

(72) Oppfinner NOËL DREULLE, Douai, Nord,  
ALAIN FOULD, Meudon, Hauts-de-Seine,  
HERVE MASSON, Paris,  
Frankrike.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) patent nr. 125777 (C 22 B 3/00)

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte ved opparbeidelse av sulfatholdige rester fra elektrolytisk fremstilling av sink, ved selektiv ekstraksjon av metallinnholdet i restene.

Elektrolytisk fremstilling av sink er tilbøyelig til å erstatte de vanlige varmetekniske prosesser på grunn av at den gir et sterkt forbedret utbytte, muliggjør en langt fremskreden mekanisering med nedsatt behov for håndkraft og i det vesentlige ikke fører til forurensning av atmosfæren. Dessuten muliggjør den elektrolytiske fremstilling en økonomisk behandling av jernrike mineraler som ikke kan utnyttes økonomisk ved varmetekniske prosesser. Den elektrolytiske fremstilling medfører imidlertid den ulempe at omfattende rester dannes, som kan utgjøre nesten en fjerdedel av den behandlede mineralmengde og som er vanskelige å håndtere og vanskelige å bli kvitt og er forurensende, og lagring av disse rester i det fri er meget kostbart. Disse rester inneholder imidlertid avhengig av mineralenes opprinnelse forskjellige mengder av ulike metaller, spesielt jern, bly, kobber, sølv, arsen, antimon, tinn, vismut, kadmium og germanium, og en betydelig mengde restsink. Etter ekstraksjon av sink fra forskjellige mineraler blir disse metaller tilbake i restene i form av sulfater, basiske sulfater, oxyder og oxydhydrater etc. Som regel inneholder disse rester en stor mengde jern og sulfater.

Utvinningsen av metallinnholdet i disse rester byr på de to fordeler at massen og volumet av sluttrestene blir mindre og at det fås metaller, hvorav visse har en meget høy verdi, forutsatt at utvinningen ikke er for kostbar og at den fører til produkter som er tilstrekkelig rene til at de har en salgsverdi.

Hittil har den meget store mengde jern i restene og som ikke er av salgsverdi hvis det ikke er meget rent, utgjort en hindring

for utvinning av de andre metaller av høyere verdi. Dessuten har tilstedeværelsen av sulfater i restene gjort det vanskelig å bli kvitt jernet på en økonomisk måte.

Det er kjent at ekstraksjon av jern med et oppløsningsmiddel som virker ved kationbytting, som en carboxylsyre, gjør det nødvendig å foreta en samtidig nøytralisering av den vandige oppløsning, og dette fører på grunn av den store jernkonsentrasjon til risiko for at det vil dannes et bunnfall av hydroxyder.

Det er blitt foreslått å ekstrahere jern i en saltsyreoppløsning ved anvendelse av aminer (se syd-afrikansk patentskrift nr. 68/4652, US patentskrifter nr. 3607236 og nr. 3446720 og tysk patentskrift nr. 1483155). Det foretrekkes som regel å anvende sekundære eller tertiære aminer. Selektiviteten spesielt overfor sink er dårlig.

Ekstraksjon av jern med tributylfosfat utføres i teknisk målestoff av Falconbridge Nickel Mines Ltd., Kristiansand, Norge, for å ekstrahere jern fra saltsyreoppløsninger av jern og nikkel. Ekstraksjonen foretas under sterkt sure betingelser, og det antas at jernet ekstraheres i form av et kompleks som kan representeres ved formelen  $\text{HFeCl}_4$ .

Det er kjent at ekstraksjon av jern med tributylfosfat gjør det nødvendig at et klorid er tilstede i vandig fase og som kan utgjøres av et klorid av et overgangsmetall, av et alkalimetall eller av et jordalkalimetall. Visse klorider som er tyngre ekstraherbare enn jernet, spesielt sinkklorid, ekstraheres delvis sammen med jernet. Alkalimetallkloridene og jordalkalimetallkloridene ekstraheres ikke av tributylfosfatet, men inngår som kationer i de ekstraherte jernhydrogenkloridkomplekser og kan adfølge jernet ved ekstraksjon. Dette er tilfellet for lithium, natrium, kalium, magnesium og kalsium. Disse meddrevne kationer gjenfinnes i reekstraksjonsvæsken og er en ulempe for visse efterfølgende prosesser, som pyrolytisk hydrolyse av treverdige jernklorid, og dessuten forurenses de jernoxydet.

Det tas ved oppfinnelsen sikte på å tilveiebringe en fremgangsmåte ved gjenvinning av metallinnholdet i rester fra elektrolytisk fremstilling av sink, ved selektiv ekstraksjon av de inneholdte metaller, hvorved fås en i det vesentlige fullstendig gjenvinning av metallinnholdet, en betydelig minskning av volumet for

sluttrestene, ekstrahert jern i meget ren tilstand, og en effektiv konsentrasjon av metallene ved et meget lavt innhold av metaller i restene, mens kostbare eller forurensende reagenser sirkulers med små tap.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte ved opparbeidelse av sulfatholdige rester fra elektrolytisk fremstilling av sink, ved selektiv ekstraksjon av metaller i restene, hvor metallene oppløses i form av klorider ved oppslutning av restene med en blanding av saltsyre og kalsiumklorid ved en temperatur nær kokepunktet og hvor uoppløselige bestanddeler fjernes ved filtrering, og fremgangsmåten er særpregget ved kombinasjonen av de følgende hver for seg kjente trinn:

a) oppslutningen utføres med saltsyre i tilstrekkelig mengde til å oppløse metallene, i nærvær av kalsiumklorid i et lite støkiometrisk overskudd i forhold til sulfationene, og den etter filtreringen erholdte varme kloridholdige oppløsning

b) avkjøles inntil blyklorid utfelles som derefter utvinnes, og den kloridholdige oppløsning som er blitt befridd for bly,

c) befris for jernklorid i de følgende undertrinn:

c<sub>1</sub>) jernklorid ekstraheres ved å sirkulere i motstrøm et organisk ekstraksjonsmiddel som er selektivt overfor jernklorid og ublandbart med vann, hvorefter den vandige oppløsning som er blitt befridd for jernklorid, separeres fra det jernkloridholdige og alkalimetall-, jordalkalimetall- og sinkkloridholdige selektive ekstraksjonsmiddel,

c<sub>2</sub>) det jernkloridholdige, selektive, organiske ekstraksjonsmiddel vaskes i motstrøm med en vandig saltsyreoppløsning med en konsentrasjon på minst 3N, og den vandige vaskeoppløsning som inneholder alkalimetall-, jordalkalimetall- og sinkkloridene, adskilles fra det vaskede, selektive, organiske ekstraksjonsmiddel,

c<sub>3</sub>) jernklorid stripes i motstrøm fra det vaskede, selektive, organiske ekstraksjonsmiddel med en fortynnet saltsyreoppløsning, og en vandig oppløsning inneholdende jernklorid og en i det vesentlige ekvimolekylær mengde saltsyre adskilles fra det selektive, organiske ekstraksjonsmiddel som er blitt befridd for jernklorid og som resirkuleres til trinnet c<sub>1</sub>), mens jernkloridet behandles for utvinning av jern i form av treverdige jernoxyd,

143995

4

d) den kloridholdige oppløsning som er blitt befridd for jern i trinnet c<sub>1</sub>), alkaliseres med ammoniakk inntil utfelling av hydroxyder av arsen, antimon, vismut, indium, bly og resterende jern og påfølgende oppløsning av sølvhydroxyd i form av et ammoniakkalsk kompleks, de utfelte metallhydroxyder utvinnes ved filtrering, og filtratet

e) behandles for utfelling av sølvsulfid ved tilsetning av en alkalisk ammoniumsulfidoppløsning i et lite støkiometrisk overskudd i forhold til sølvet, hvorefter sølvsulfidet utvinnes og den for sølv befridd oppløsning

f) behandles med en tilstrekkelig mengde kalk for foretregning av ammoniakk fra oppløsningen og for utfelling av hydroxyder av sink, kobber og kadmium, ammoniakken gjenvinnes for anvendelse i trinnet d), mens de utfelte hydroxyder av sink, kobber og kadmium adskilles fra oppløsningen, hvorefter restoppløsningen inneholdende kalsiumklorid resirkuleres til trinnet a).

De forskjellige trinn av den foreliggende fremgangsmåte er hver for seg kjente som metoder for å adskille et metall eller en gruppe metaller fra en oppløsning som inneholder forskjellige metaller, men de forskjellige trinn av den foreliggende fremgangsmåte er ikke kjente i forbindelse med oppløsninger som har de sammensetninger som svarer til de sammensetninger som fås som følge av det forutgående trinn. For hvert metall eller hver gruppe av metaller er forøvrig flere separeringsmetoder kjente. Den kombinasjonseffekt som fås ved hjelp av den foreliggende fremgangsmåte, skyldes således rekkefølgen av separeringstrinnene og valget av separeringsmetode for hvert trinn, idet valget av hver metode er avhengig av sammensetningen for den oppløsning som skriver seg fra det foregående trinn og dermed av trinnrekkefølgen, mens denne på sin side er avhengig av de valgte metoder i hvert trinn. Denne gjensidige avhengighet mellom trinnrekkefølgen og valget av hver metode er underordnet det generelle mål å få et høyt ekstraksjonsutbytte, en tilstrekkelig renhet for de adskilte metaller til at de blir av kommersiell verdi, resirkulering av kostbare reagenser og dannelsen av ikke-forurensende avløp.

Ved saltsyrebehandlingen sikres det at de inneholdte metaller oppløses i et utmerket utbytte, mens siliciumdioxydet gjøres uoppløselig i en filtrerbar form og sulfatene gjøres uoppløselige i form av kalsiumsulfat. Hovedmengden av blyet utfelles i trinnet b) i form av rent blyklorid som kan behandles ved forhøyet temperatur med et alkalimetallcarbonat for erholdelse av et anvendbart blycarbonat. På grunn av de tre undertrinn, dvs. ekstraksjonstrinnet c<sub>1</sub>), vasketrinnet c<sub>2</sub>) og det fornyede ekstraksjonstrinn c<sub>3</sub>), fører trinnet c) til et treverdig jernklorid som inneholder meget små mengder alkalimetaller, jordalkalimetaller og sink, og hvorfra et salgbart jernoxyd kan ekstraheres. De organiske oppløsningsmidler som er selektive overfor jernklorid, er i virkeligheten tilbøyelige til samtidig å ekstrahere alkalimetallkloridene, jordalkalimetallkloridene og sinkkloridet i form av komplekse jern (III)-hydroklorider, og vaskingen i trinnet c<sub>2</sub>) gjør at hydrogen erstatter disse metaller i det komplekse jern (III)-hydroklorid. Alkaliniseringen med ammoniakk i trinnet d) bevirker utfelling av den hovedsakelige metallmengde i form av hydroxyder eller oxyder (spesielt av arsen, antimon, vismut, indium, bly og jern som er igjen etter de forutgående ekstraksjonstrinn) fra den klorholdige oppløsning, mens sølv, sink, kobber og kadmium blir tilbake i filtratet i form av ammoniakkomplekser. Metallene foreligger i bunnfallet i en form og i en konsentrasjon som gjør at de kan separeres og utvinnes økonomisk. I trinnet e) utvinnes sølvet i form av sulfid, og i trinnet f) utvinnes og resirkuleres to kjemikalier som kan anvendes i betydelige mengder ved den foreliggende fremgangsmåte, mens bunnfallet av hydroxyder av sink, kobber og kadmium utvinnes og avhengig av de forholdsvis konsentrasjoner av sink, kobber og kadmium kan resirkuleres sammen med sinkmineralet eller separeres i de enkelte metaller.

Den saltsyre som anvendes i trinnet a) er fortrinnsvis erholdt ved spaltning av kalsiumklorid med en målt mengde svovelsyre. Svovelsyre er mindre kostbar og mindre forurensende å lagre enn saltsyre.

Oppslutningen med saltsyren utføres fortrinnsvis ved en temperatur av 95-115°C, og saltsyren har en konsentrasjon på ca. 9 N.

For trinnet c) har saltsyreoppløsningen fra den fornyede ekstraksjon i trinnet c<sub>3</sub>) fortrinnsvis en pH av 0,8-3. Den

vandige vaskeoppløsning fra trinnet c<sub>2</sub>) kombineres fortrinnsvis med den klorholdige oppløsning b) for innføring i trinnet c<sub>1</sub>). Vaskingen i trinnet c<sub>2</sub>) utføres fortrinnsvis med saltsyre med en konsentrasjon av ca. 6 N.

Den klorholdige oppløsning fra trinnet b) surgjøres fortrinnsvis ved tilsetning av konsentrert saltsyre i en mengde tilsvarende 0,5-0,9 mol HCl pr. mol jern i oppløsningen. Den fjernede mengde syrevaskeoppløsning fra trinnet c<sub>2</sub>) bestemmes for at den jernkloridholdige oppløsning som på ny ekstraheres i trinnet c<sub>3</sub>) skal inneholde en i det vesentlige ekvimolekylær mengde saltsyre. Mens den klorholdige oppløsning fra trinnet b) surgjøres, reguleres samtidig den fjernede væskemengde fra vaskingen i trinnet c<sub>2</sub>) og den tilsatte mengde surgjøringssvæske for innføring i trinnet c<sub>1</sub>), for at mengden av jernklorid og saltsyre ved avslutningen av den fornyede ekstraksjon skal være i det vesentlige ekvimolekylær.

Alkaliniseringen med ammoniakk i trinnet d) utføres fortrinnsvis ved en temperatur av ca. 60°C og inntil det fås en pH på ca. 8. Det alkaliske sulfid som tilsettes til trinnet e) er ammoniumsulfid i et støkiometrisk overskudd på under 40% i forhold til sølvet i filtratet fra trinnet d), for å unngå en samtidig utfelling av kobber, kadmium og sink. De utvundne metaller i trinnet d) separeres fortrinnsvis på kjent måte for erholdelse av metaller med en kommersielt akseptert renhet, mens hydroxydene av sink, kobber og kadmium som utfelles i trinnet f), kan resirkuleres til begynnelsen av prosessen for elektrolytisk fremstilling av sink, spesielt hvis innholdet av kobber og kadmium er forholdsvis lavt. Når siden anrikningen av kobber og kadmium ved avslutningen av fremgangsmåten er tilstrekkelig, separeres metallene.

Oppfinnelsen vil bli nærmere beskrevet under henvisning til tegningen som viser sirkulering av de reaktive oppløsninger ved den foreliggende selektive ekstraksjon av jernklorider.

Restene fra elektrolytisk fremstilling av sink og som behandles ved den foreliggende fremgangsmåte i eksemplene, utgjøres av to typer rester, hvorav den ene rest er et basisk jernsulfat eller jarositt som fås ved separering av jern, og den annen er et sulfat av bly og kalsium, betegnet i eksemplene som den blyholdige rest, som fås ved separeringen av bly. Deres sammensetninger er angitt i tabell I.

TABELL I

Innhold %	Pb	Fe	Ag	Zn	Cu	In	As	SiO <sub>2</sub>	Ca	Cd	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
Jarosit	1,88	27	0,017	2,81	0,37	< 0,01	0,164	2,72	0,75	0,01	12,50
Blyholdig rest	13,70	3,50	0,065	2,50	0,04	< 0,01	0,016	8,77	10,80	0,02	14,17

Eksempel 1

Oppslutning med 9 N saltsyre.

1410 kg vannfritt kalsiumklorid, 2625 liter vann og 1240 liter 9 N saltsyre tilsettes til 1,130 kg jarositt og 0,280 kg blyholdig rest. Blandingen oppsluttes i 1 time ved 100°C. Den uoppløselige rest filtreres fra og vaskes med varmt vann, og det fås 3,4 liter oppløsning av klorider og en uoppløselig rest som veier 945 g i tørr tilstand og som hovedsakelig består av siliciumdioxid, kalsiumsulfat og forskjellige forurensninger.

Den klorholdige oppløsning avkjøles, og 70 g blyklorid krystalliseres ut. Blykloridkrystallene separeres ved filtrering og vaskes. Balansen for de forskjellige trinn er gjengitt i tabell II.

143995

8

TABELL II

Materiale	Uoppløselig rest, %	Oppløsning, g/l	Oppløseliggjort, %	PbCl <sub>2</sub> %
Pb	0,18	3,25	97,1	69,6
Fe	2,54	105	92,4	0,02
Ag	0,0015	0,08	96,2	< 5 g/t
Zn	0,39	12,5	90,5	
Cu	0,01	1,3	97,8	
In	< 0,01	0,1		
As	0,026	0,43	98,7	
SiO <sub>2</sub>	5,51	0,065	-	0,05
Ca	27,5	83,20	-	0,37
Cd	0,01	0,03	-	
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	18,31	0,024	-	1,84
Cl <sup>-</sup>				18,1

Det fremgår at oppløseliggjørelsen var meget høy for alle metaller og at blykloridet er meget rent og gjør at det kan selges i denne form eller behandles med natriumcarbonat med forhøyet temperatur for utfelling av et blycarbonat som ved kalsinering gir oxydet Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> som er et pigment som kan selges til høy pris.

#### Eksempel 2

Oppslutning med saltsyre dannet in situ.

1,630 kg vannfritt kalsiumklorid, 0,550 kg konsentrert svovelsyre og 2,740 liter vann tilsettes til 800 g jarositt og 200 g blyholdig rest. Blandingen oppsluttes i 1 time ved 100°C. Den uoppløselige rest separeres ved filtrering og vaskes med varmt vann. Det fås 2,4 liter klorholdig oppløsning og en uoppløst rest som har en tørrvekt på 1,350 kg. En kontrollanalyse av den uoppløselige rest viser et innhold av bly, jern og sink på 0,1%,

mens sølvinnholdet er 5 g/tonn eller 0,00005%. Selv om den uoppløselige rest utgjør en større mengde, kan det fastslås at utbyttet for oppløseliggjørelsen er bedre enn i eksempel 1. Utvinningen av blyet ved utkrystallisering av blyklorid ved avkjøling av filtratet er på 80% som i eksempel 1.

#### Separering av jernet

Denne separering utføres i et apparat som er skjematisk vist på tegningen. Kolonnene 1, 2 og 3 er innrettet for vaske-vaske-ekstraksjon i motstrøm på samme måte som blandebatterier for avhelling. Det organiske ekstraksjonsmiddel som er selektivt overfor jernklorid, sirkuleres ved hjelp av pumpen 23a når det kommer fra vaskekolonnen 2, og tilbakeføres gjennom kanalen 23 til kolonnen 3 for fornyet ekstraksjon av jern. Fra kolonnen for fornyet ekstraksjon av jern ledes ekstraksjonsmidlet til ekstraksjonskolonnen 1 via kanalen 31. Når det kommer ut av kolonnen 1, ledes ekstraksjonsmidlet inn i kolonne 2 via ledningen 12 og strømmer ut fra denne kolonne og resirkuleres.

Den klorholdige oppløsning som er blitt avkjølt og befridd for den hovedsakelige mengde blyklorid og som er blitt erholdt fra slutten av eksemplene 1 og 2, innføres i ledningen 10 som er ført sammen med ledningen 11 fra en beholder 11a for konsentrert saltsyre for surgjøring av den klorholdige oppløsning. Ledningen 10 er sammen med ledningen 21 fra vaskekolonnen 2 forlenget med en ledning 14 for innføring av den vandige oppløsning i kolonnen 1. Oppløsningen som er blitt befridd for jern, forlater kolonnen 1 via ledningen 15.

Vaskekolonnen 2 tilføres saltsyreoppløsning for vasking 20a via ledningen 20, og denne oppløsning strømmer ut fra vaskekolonnen 2 til kolonnen 1 via ledningen 21. Kolonnen for stripping 3 mottar en vandig fortynnet oppløsning av saltsyre 30a via ledningen 30, og det på ny ekstraherte jernklorid forlater kolonnen 3 via ledningen 35.

Prosessen utføres som følger:

Det selektive ekstraksjonsmiddel sirkuleres i en lukket krets i kolonnene i rekkefølgen 3, 2, 1, 3.... I kolonnen 1 tar det opp jern (III)-klorid som ekstraheres fra den klorholdige oppløsning som kommer inn ved 10, sammen med den hovedsakelige mengde av jordalkalimetallklorider og sinkklorid. I kolonnen 2

befris det selektive ekstraksjonsmiddel for de samtidig ekstraherte jordalkalimetallklorider og sinkklorid, og den vandige vaskevæske tilbakeføres til ekstraksjonskolonnen 1 via ledningen 21. Vaskevæsken er tilstrekkelig konsentrert for å minske en eventuell ekstraksjon av jernklorid. I kolonnen 3 frigjør det selektive ekstraksjonsmiddel jern (III)-klorid i kontakt med salt-syreoppløsningen 30a.

#### Eksempel 3

En del av den klorholdige oppløsning fra fremgangsmåtene ifølge eksemplene 1 og 2 og som inneholder 95 g jern pr. liter, 80 g kalsium pr. liter og 10 g sink pr. liter og som har en surhet på 0,6 N, innføres i ledningen 10 med en hastighet V. Batteriet av blandeapparater med avhelling 1 omfatter 5 etasjer, batteriet 2 6 etasjer og batteriet 3 8 etasjer. Det selektive ekstraksjonsmiddel inneholder 50% tributylfosfat, 43% av oppløsningsmidlet 'Solvesso 150<sup>®</sup>' og 7% isodecanol og sirkuleres med en hastighet på 2,35 V. Vaskeoppløsningen 20a består av 6 N HCl som innføres i kolonnen 2 med en hastighet av 0,25 V. Strippeoppløsningen 30a er en fortynnet saltsyreoppløsning med en pH på 2 og injiseres i kolonnen 3 med en hastighet på 1,1 V. Surgjøringsoppløsningen 11a tilsettes ikke.

Den vandige oppløsning som kommer ut ved 15 (med en hastighet på 1,25 V), inneholder 2 g jern pr. liter. Oppløsningen av treverdige jernklorid som kommer ut ved 35 (med en hastighet på 1,1 V), inneholder 85 g jern pr. liter, under 200 g kalsium pr. liter og 2 mg sink pr. liter. Syrekonsentrasjonen er 1,5 N og tilsvarer støkiometrisk 1,5 mol jern pr. liter treverdige jernklorid. Kretsen for det selektive ekstraksjonsmiddel inneholder på nivået for ledningen 12 (mellom kolonnen 1 og kolonnen 2) 41 g jern pr. liter og 7,5 g kalsium pr. liter, mens det i ledningen 23 etter vaskingen foreligger 38 g jern pr. liter og under 50 mg kalsium pr. liter. Det treverdige jernklorid kan lett varmhydrolyseres, og det erholdte treverdige jernoxyd som er praktisk talt fritt for kalsium, kan anvendes som pigment.

#### Eksempel 4

Det anvendes som utgangsuppløsning en klorholdig oppløsning med et høyere innhold av jern enn i eksempel 3. Oppløsningen inneholder 111 g jern pr. liter, 71 g kalsium pr. liter og 12,7 g sink

pr. liter og har en surhet på 0,23 N. Oppløsningen er blitt oxydert med klorgass for omdannelse av alt jern til treverdig jern.

Avhellingsblandebatteriene eller kolonnene 1 og 2 omfatter 6 etasjer og batteriet 3 8 etasjer. Det selektive organiske ekstraksjonsmiddel består av 30% tributylfosfat og 70% av oppløsningsmidlet Solvesso 150<sup>®</sup> og sirkuleres med en hastighet på 4,65 V, idet V som i eksempel 3 betegner hastigheten for den klorholdige oppløsning når den kommer inn i ledningen 10. Denne oppløsning surgjøres ved tilsetning av 9 N saltsyre (via ledningen 11) med en hastighet på 0,18 V. Vaskeoppløsningen utgjøres av 6 N saltsyre og innføres i kolonnen 2 via ledningen 20 med en hastighet på 0,23 V. Strippeoppløsningen 30a utgjøres av saltsyre med en pH på 1 og innføres i kolonnen 3 via ledningen 30 med en hastighet på 1,16 V.

Den klorholdige oppløsning som er blitt befridd for jern, kommer ut av ledningen 15 med en hastighet på 1,4 V og inneholder 20 mg jern pr. liter og har en surhet på 1,2 N. Oppløsningen av treverdig jernklorid inneholder ved utløpet 35,88 g jern pr. liter, under 1 g kalsium pr. liter og 2 mg sink pr. liter og har en surhet på 1,5 N tilsvarende den stœkiometriske likevekt mellom det treverdige jernklorid og saltsyren ved dannelsen av komplekset  $H FeCl_4$ . Tributylfosfatoppløsningen inneholder i ledningen 12 24,6 g jern pr. liter og 3,8 g kalsium pr. liter og ved utløpet etter vaskingen 23 g jern pr. liter og under 250 mg kalsium pr. liter i ledningen 23.

#### Eksempel 5

Ekstraksjon av verdifulle metaller.

10 liter av de klorholdige oppløsninger som var blitt befridd for jern ved fremgangsmåtettrinnene ifølge eksempel 3 eller 4, ble oppvarmet til ca. 60°C, og gassformig ammoniakk ble tilsatt for regulering av pH til ca. 8,2. Det ble utvunnet et hydroxybunnfall som veide 3,46 kg i våt tilstand og 200 g etter tørking. Bunnfallet inneholdt indium, bly, arsen og vismut og ble behandlet ved en vanlig fremgangsmåte for separering av metallene. Innholdet av kobber, sølv, sink og bly i moderoppløsningen og i det ammoniakkalske filtrat er angitt i den nedenstående tabell III.

143995

12

Tabell III

Konsentrasjon i g/l	Cu	Ag	Zn	Pb	NH <sub>3</sub>
Moderoppløsning	0,70	0,06	2,00	1,15	-
Filtrat	0,650	0,056	2,00	0,45	40

Det fremgår at kobberet, sølvet og sinken nesten kvantitativt holdes oppløst i form av ammoniakkholdige komplekser.

10 ml av en oppløsning av ammoniumsulfid inneholdende 14 g svovel pr. liter som tilsvarte et støkiometrisk overskudd på ca. 30% i forhold til sølvet, ble tilsatt til filtratet. 1 g sølvsulfid som inneholdt 550 mg rent sølv, ble gjenvunnet ved filtrering. Filtratet inneholdt bare 0,2 mg sølv pr. liter.

650 g kalk ble tilsatt til filtratet, og blandingen ble oppvarmet til ca. koketemperatur. Nesten hele den tidligere anvendte ammoniakkmengde ble gjenvunnet i gassformig fase, og dessuten hydroxyder av kobber, sink og kadmium i form av et bunnfall som kan resirkuleres for utluting av sinkminerale eller som kan behandles ved en kjent fremgangsmåte hvor en på hverandre følgende resirkulering fører til en tilstrekkelig anrikning av hydroxydene. Moderluten inneholder kalsiumklorid som kan anvendes for den innledende oppslutning med syre etter regulering av konsentrasjonen, ved erstatning av hele eller en del av det i eksemplene 1 og 2 anvendte tørre kalsiumklorid.

Det fremgår at de reagenser som anvendes i store mengder ved den foreliggende fremgangsmåte, for en stor del kan resirkuleres, som kalsiumklorid, saltsyre gjenvunnet ved varmhydrolyse av treverdige jernklorid, ammoniakk og det selektive organiske ekstraksjonsmiddel. De reagenser som ikke resirkuleres, er i det vesentlige kalken og svovelsyren som gjenfinnes i vrakmaterialene i form av kalsiumsulfat. Dessuten muliggjør resirkuleringen av oppløsninger til de forskjellige trinn en oppnåelse av ekstraksjonsutbytter for metallene som ligger nær utbyttene ved oppløseliggjørelsen og som

er over 90% for de fleste metaller og opp til 96-98% for sølvet, kobberet, blyet og arsenet.

Ved elektrolytisk fremstilling av sink i en mengde av 100-120 000 tonn sink pr. år i en fabrikk fås nesten 80 000 tonn rester av basiske sulfater. Hvis disse rester behandles med den foreliggende fremgangsmåte, vil de bli tettere, ikke-hydrolyserbare og mindre forurensende. Den foreliggende fremgangsmåte gjør det dessuten mulig fra rester med en lignende sammensetning som den ovennevnte sammensetning å gjenvinne flere tusen tonn bly og sink, nesten 15 000 tonn jern i form av et treverdig jernoxydpigment, flere hundrede tonn kobber, nesten 20 tonn sølv og arsen, vismut, indium og kadmium i mengder fra noen tonn til noen titalls tonn.

143995

14

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved opparbeidelse av sulfatholdige rester fra elektrolytisk fremstilling av sink, ved selektiv ekstraksjon av metaller i restene, hvor metallene oppløses i form av klorider ved oppslutning av restene med en blanding av saltsyre og kalsiumklorid ved en temperatur nær kokepunktet og hvor oppløselige bestanddeler fjernes ved filtrering, k a r a k t e r i s e r t v e d kombinasjonen av de følgende hver for seg kjente trinn:

a) oppslutningen utføres med saltsyre i tilstrekkelig mengde til å oppløse metallene, i nærvær av kalsiumklorid i et lite støkiometrisk overskudd i forhold til sulfationene, og den etter filtreringen erholdte varme kloridholdige oppløsning

b) avkjøles inntil blyklorid utfelles som derefter utvinnes, og den kloridholdige oppløsning som er blitt befridd for bly,

c) befris for jernklorid i de følgende undertrinn:

c<sub>1</sub>) jernklorid ekstraheres ved å sirkulere i motstrøm et organisk ekstraksjonsmiddel som er selektivt overfor jernklorid og ublandbart med vann, hvorefter den vandige oppløsning som er blitt befridd for jernklorid, separeres fra det jernkloridholdige og alkalimetall-, jordalkalimetall- og sinkkloridholdige selektive ekstraksjonsmiddel,

c<sub>2</sub>) det jernkloridholdige, selektive, organiske ekstraksjonsmiddel vaskes i motstrøm med en vandig saltsyreoppløsning med en konsentrasjon på minst 3N, og den vandige vaskeoppløsning som inneholder alkalimetall-, jordalkalimetall- og sinkkloridene, adskilles fra det vaskede, selektive, organiske ekstraksjonsmiddel,

c<sub>3</sub>) jernklorid stripes i motstrøm fra det vaskede, selektive, organiske ekstraksjonsmiddel med en fortynnet saltsyreoppløsning, og en vandig oppløsning inneholdende jernklorid og en i det vesentlige ekvimolekylær mengde saltsyre adskilles fra det selektive, organiske ekstraksjonsmiddel som er blitt befridd for jernklorid og som resirkuleres til trinnet c<sub>1</sub>), mens jernkloridet behandles for utvinning av jern i form av treverdige jernoxyd,

d) den kloridholdige oppløsning som er blitt befridd for

jern i trinnet c<sub>1</sub>), alkaliseres med ammoniakk inntil utfelling av hydroxyder av arsen, antimon, vismut, indium, bly og resterende jern og påfølgende oppløsning av sølvhydroxyd i form av et ammoniakkalsk kompleks, de utfelte metallhydroxyder utvinnes ved filtrering, og filtratet

e) behandles for utfelling av sølvsulfid ved tilsetning av en alkalisk ammoniumsulfidoppløsning i et lite støkiometrisk overskudd i forhold til sølv, hvorefter sølvsulfidet utvinnes og den for sølv befridde oppløsning

f) behandles med en tilstrekkelige mengde kalk for foretregning av ammoniakk fra oppløsningen og for utfelling av hydroxyder av sink, kobber og kadmium, ammoniakken gjenvinnes for anvendelse i trinnet d), mens de utfelte hydroxyder av sink, kobber og kadmium adskilles fra oppløsningen, hvorefter restoppløsningen inneholdende kalsiumklorid resirkuleres til trinnet a).

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at saltsyren som anvendes for oppslutningen i trinnet a), er fremstilt fra kalsiumklorid ved behandling av dette med en tilstrekkelig mengde svovelsyre.

