



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT



F10001194388

(10) FI 119438 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

14.11.2008

(51) Kv.lk. - Int.kl.

C22B 11/00 (2006.01)
C22B 30/00 (2006.01)

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20050471

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

03.05.2005

(24) Alkuperäpäivä - Löpdag

03.05.2005

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

04.11.2006

(73) Haltija - Innehavare

1 •Outokumpu Technology Oy, Riihitontuntie 7, 02200 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Poiijärvi, Jaakko Teijo Ilmari, Horsmakuja 1, 28450 Vanha-Uvila, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 •Nupponen, Raimo, Kiviharjuntie 10 B, 02340 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

3 •Mäkinen, Tuula, Juhannustie 5 F, 02200 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

4 •Romppanen, Jaana, Lauttasaarentie 43 A 11, 00200 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Outotec Oy, Teollisoikeudet
PL 86, 02201 Espoo

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

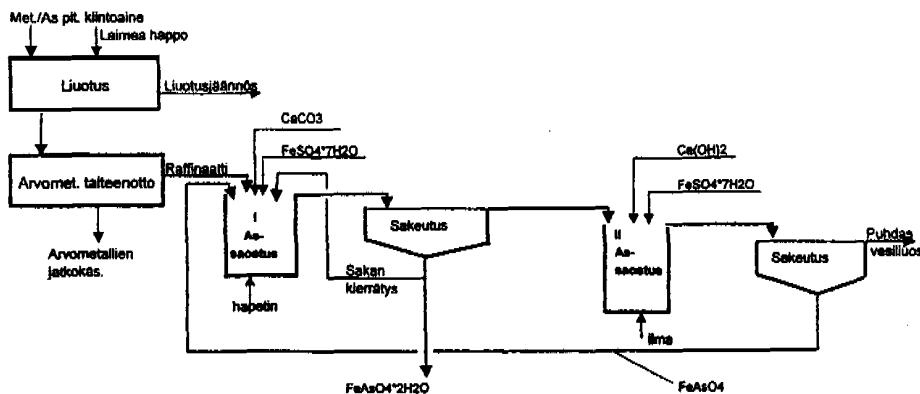
Menetelmä arvometallien ja arseenin talteenottamiseksi liuoksesta
Förfarande för återvinning av värdemetaller och arsen från en lösning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI 992738 A, JP 61069930 A, RU 2001134 C1, US 4572822 A, US 5498398 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu menetelmään ainakin yhtä arvometallia ja arseenia sisältävän materiaalin käsittelemiseksi arvometalliköyhän skorodiittisakan ja puhtaan, prosessista poistettavan vesiliuoksen muodostamiseksi. Menetelmän mukaisesti arvometallit poistetaan käsiteltävästä materiaalista ensin ja tämän jälkeen suoritetaan arseenin saostus kahdessa vaiheessa liuoksesta. Menetelmän avulla pyritään saamaan arvometallien pitoisuus muodostettavassa skorodiittisakassa mahdollisimman alhaiseksi. Samalla myös arseenin saostuksen yhteydessä muodostuvan vesiliuoksen arseeni- ja arvometallipitoisuus jää niin vähäiseksi, että vesi voidaan poistaa ympäristöön.



Uppfinningen avser förfarande för behandling av material som innehåller åtminstone en värdemetall och arsenik för att bilda en värdemetallfattig skroditfällning och ren vattenlösning som avlägsnas från processen. Enligt uppfinningen avlägsnas värdemetaller först från materialet som skall behandlas och därefter utfälls arsenik från lösningen i två steg. Förfarandet går ut på att få halten av värdemetaller i den skroditfällning som bildas så låg som möjligt. Samtidigt blir arsenik- och värdemetallhalten i den vattenlösning som bildas vid utfällningen så obetydlig att vattnet kan avlägsnas till miljön.

MENETELMÄ ARVOMETALLIEN JA ARSEENIN TALTEENOTTAMISEKSI LIUKSESTA

KEKSINNÖN ALA

5 Keksintö kohdistuu menetelmään ainakin yhtä arvometallia ja arseenia sisältävän materiaalin käsittelemiseksi arvometalliköyhän skorodiittisakan ja puhtaan, prosessista poistettavan vesiliuoksen muodostamiseksi. Menetelmän mukaisesti arvometallit poistetaan käsiteltävästä materiaalista ensin ja tämän jälkeen suoritetaan arseenin saostus kahdessa vaiheessa
10 liuksesta. Menetelmän avulla pyritään saamaan arvometallien pitoisuus muodostettavassa skorodiittisakassa mahdollisimman alhaiseksi. Samalla myös arseenin saostuksen yhteydessä muodostuvan vesiliuoksen arseeni- ja arvometallipitoisuus jää niin vähäiseksi, että vesi voidaan poistaa ympäristöön.

15

KEKSINNÖN TAUSTA

Arseenia esiintyy luonnossa monessa erilaisessa muodostumassa. Hyvin yleisesti arseeni esiintyy yhdessä raudan ja kuparin, mutta myös nikkelin, koboltin, kullan ja hopean kanssa. Arseeni on myös tärkein poistettava
20 epäpuhtaus ei-rautametallien talteenoton yhteydessä. Pyrometallurgisten prosessien yhteydessä pääosa arseenista jää jätelämpökattilan ja sähköuunin lentopölyyn. Arseenin käyttö ei ole kasvanut suhteessa sen talteenottoon, joten suuri osa arseenista pitää varastoida jätteen muodossa. Koska arseeni ja sen yhdisteet ovat myrkyllisiä, ne pitää saattaa ennen
25 prosessista poistamista mahdollisimman niukkaliukoiseen muotoon. Niukkaliukoisimpia arseenin yhdisteitä neutraalilla pH-alueella ovat esimerkiksi sinkki- kupari- ja lyijyarsenaatit, mutta arseenin sitomista näihin arvometalleihin ei ole vakavasti harkittu juuri jätteeseen jäävän arvometallisisällön vuoksi. Eräs nykyisin paljon käytetty arseenin
30 saostustapa on saostaa arseeni raudan kanssa ferriarsenaattina, joka on varsin niukkaliukoinen. Erityisesti ferriarsenaatin kiteinen muoto skorodiitti,

$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, on niukkaliukoisempi kuin sen toinen muoto, amorfinen ferriarsenaatti.

Erästä arseenin talteenottomenetelmää on kuvattu CA-patenttihakemuksessa 2384664, jossa esitetään menetelmä arseenin talteenottamiseksi happamasta liuksesta, joka sisältää myös kuparia sekä kaksi- ja kolmiarvoista rautaa. Arseenin saostus suoritetaan yhdessä vaiheessa, jolloin vaihe koostuu useammasta sekoitusreaktorista, joihin johdetaan ilmaa. Reaktorien lämpötila pidetään alueella 60 – 100 °C kuparin kersaostumisen estämiseksi. Ferriarsenaatin saostamiseksi reaktoreihin johdetaan neutralointiainetta, jonka avulla pH:n pidetään alueella 1,5 – 1,9. Saostunutta ferriarsenaattia kierrätetään ensimmäiseen reaktoriin ja liuokseen johdetaan ympinä ferriarsenaattiyhdisteitä. Arseenin talteenotto on yhdistetty sulfidisen rikasteen liuotukseen, joka tapahtuu kolmiarvoisen raudan avulla. Rikasteen liuotuksesta tuleva liuos johdetaan edellä kuvattuun arseenin poistoon, ja arseenin poistosta tuleva liuos johdetaan puolestaan kupariuuttoon.

US-patentissa 6,406,676 on kuvattu menetelmää arseenin ja raudan poistamiseksi happamasta liuksesta, joka on syntynyt rikasteen hydrometallurgisessa käsittelyssä. Arseenin ja raudan saostus suoritetaan kahdessa vaiheessa, jolloin ensimmäisessä saostusvaiheessa pH pidetään alueella 2,2 – 2,8 ja toisessa vaiheessa alueella 3,0 – 4,5. Kumpaankin saostusvaiheeseen johdetaan kalkkia ja toiseen lisäksi ilmaa. Kummastakin vaiheesta tulee oma rauta-arseenisakka, ja toisen vaiheen sakka kierrätetään ensimmäiseen vaiheeseen, jolloin mahdollisesti reagoimatta jäänyt kalkki voidaan hyödyntää ensimmäisessä vaiheessa. Toisen vaiheen sakkaa voidaan kierrättää myös saman vaiheen alkuun sakan kiteytymisen parantamiseksi. Esimerkin mukaan menetelmää on sovellettu sinkkipitoiselle liuokselle ja siinä todetaan, että sinkki ei saostu raudan ja arseenin mukana, vaan voidaan ottaa talteen tämän käsittelyn jälkeen.

Artikkelissa Wang, Q. et al: "Arsenic Fixation in Metallurgical Plant Effluents in the Form of Crystalline Scorodite via a Non-Autoclave Oxidation-Precipitation Process", Society for Mining Metallurgy and Exploration, Inc, 2000 on kuvattu menetelmää arseenin poistamiseksi lentopölystä, jossa arseeni otetaan talteen skorodiittina. Arseenipitoisen materiaalin ensimmäinen käsittelyvaihe on kolmiarvoisen arseenin (As(III)) hapettaminen viisiarvoiseksi (As(V)) rikkidioksidi-happipitoisella kaasulla happamissa olosuhteissa, joissa arseeni ei saostu. Tämän jälkeen arseenin saostus suoritetaan atmosfäärisissä olosuhteissa, joissa Fe(III)/As(V)-moolisuhde on määritelty olemaan 1. Saostus suoritetaan joko yhdessä tai useammassa vaiheessa, mutta saostuminen skorodiittina vaatii liuoksen ylikyllästyneisyyden, joka saadaan aikaan kierrättämällä skorodiittikiteitä saostuksen ensimmäisiin reaktoreihin ja samalla neutraloimalla suspensiota. Edullinen pH-alue on luokkaa 1-2 ja sitä ylläpidetään syöttämällä saostusvaiheeseen sopivaa neutralointiainetta. Näissä olosuhteissa arseeni voidaan saostaa tasolle 0,5 g/l. Lopullinen arseeninpoisto tasolle alle 0,1 mg/l tehdään toisen puhdistusvaiheen avulla, jossa raudan ja arseenin Fe(III)/As(V) moolisuhde säädetään alueelle 3-5 ja pH alueelle 3,5-5. Tässä vaiheessa syntynyt amorfinen saostuma johdetaan takaisin ensimmäiseen saostusvaiheeseen, jossa se liukenee ja saostuu uudelleen skorodiittina. Artikkelissa todetaan, että mikäli liuoksessa on mukana arvometalleja, niiden talteenotto voidaan suorittaa arseenin saostuksen jälkeen.

Edellä kuvatussa artikkelissa tehdyt kokeet antavat hyvän käsityksen arseenin saostamisesta, mutta niissä kaikissa suoritetaan arseenin saostus ensin ja arvometallien talteenotto sen jälkeen. Menetelmien haittapuolena on se, että arvometallipitoisesta liuoksesta saostettuun ferriarsenaattisakkaan jää kuitenkin aina emäliuoksesta peräisin olevaa vesiliukoista arvometallia, jota ei enää hyvänkään pesun jälkeen saada talteen.

KEKSINNÖN TARKOITUS

Keksinnön tarkoituksena on poistaa edellä kuvatuissa menetelmissä esiintyvät haitat ja siten saada aikaan parempi arvometallien talteen saanti. Keksinnön mukaisessa menetelmässä suoritetaan ensin arvometallien kuten kuparin talteenotto käsiteltävästä materiaalista ja arseenin poisto suoritetaan tämän jälkeen, jolloin lisäksi saadaan arvometallien ja arseenin pitoisuus prosessista poistettavassa vesiliuoksessa niin alhaiseksi, että se on poistettavissa ympäristöön.

10 KEKSINNÖN YHTEENVETO

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, mitä esitetään oheisissa vaatimuksissa.

Keksintö kohdistuu menetelmään ainakin yhtä arvometallia ja arseenia sisältävän materiaalin käsittelemiseksi, ja tarkoituksena on tuottaa varastointikelpoinen skorodiittisakka, jonka arvometallipitoisuus on vähäinen ja puhdas, prosessista poistettava vesiliuos. Arvometalli- ja arseenipitoisesta materiaalista muodostetaan laimea happoliuos ja liuoksesta poistetaan ensin ainakin yksi arvometalli neste-nesteuuton ja/tai saostuksen avulla, jonka jälkeen arvometalliköyhä liuos johdetaan kaksivaiheiseen arseeninpoistoon. Arseeninpoiston ensimmäisessä vaiheessa pääosa liuoksen arseenista saostetaan skorodiittina $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ja saostuksesta tuleva liuos johdetaan toiseen saostusvaiheeseen, jossa loppu arseenista saostetaan amorfisena ferriarsenaattina, joka kierrätetään ensimmäiseen saostusvaiheeseen. Toisesta saostusvaiheesta poistettavan vesiliuoksen arseenipitoisuus on luokkaa 0,01 – 0,2 mg/l.

Erään keksinnön edullisen sovellusmuodon mukaan arvometallia ja arseenia sisältävä materiaali on ei-rautametallien pyrometallurgisessa käsittelyssä muodostuva lentopöly.

Erään keksinnön toisen sovellusmuodon mukaan arvometallia ja arseenia sisältävä materiaali on ei-rautametallien pyrometallurgisessa käsittelyssä muodostuva pasute.

- 5 Erään keksinnön sovellusmuodon mukaan ainakin osa arvometalli- ja arseenipitoisen materiaalin liuotukseen käytetystä laimeasta haposta on ei-rautametallin käsittelyssä syntyvää arseenipitoista laimeaa happoa. Tällaista on esimerkiksi arseenipitoisten kaasujen pesussa syntyvä laimea happo. Happo on edullisesti rikkihappoa, jonka pitoisuus on 10-200 g/l.

10

Erään keksinnön edullisen sovellutusmuodon mukaan talteenotettava arvometalli on kupari.

- Keksinnön mukaisessa suoritusmuodossa ensimmäisessä arseenin saostusvaiheessa Fe/As-moolisuhde säädetään olemaan luokkaa 1-1,1 ja vaiheeseen johdetaan hapetinta hapettamaan arseeni viisiarvoiseksi ja rauta tarpeen vaatiessa kolmiarvoiseksi, vaiheen pH säädetään alueelle 1-2 ja lämpötila alueelle 85 – 135 °C arseenin saostamiseksi skorodiittina. Fe/As-moolisuhdetta säädetään arseenianalyysin avulla ja/tai liuosvirtauksien suhdetta säätämällä. pH-säätö suoritetaan edullisesti kalkkikiven tai kalkin avulla. Saostusvaiheessa muodostunutta skorodiittia kierrätetään saostusvaiheen alkupäähän ympärikiteiden muodostamiseksi.

- Ensimmäisen saostusvaiheen sakeutuksesta tuleva ylivuotoliuos johdetaan toiseen saostusvaiheeseen, jossa Fe/As-moolisuhde säädetään olemaan yli kolme, pH alueella 4-7 ja lämpötila alueella 40 – 60 °C arseenin saostamiseksi amorfisena ferriarsenaattina. Fe/As-moolisuhdetta säädetään lisäämällä saostusvaiheeseen kaksi- tai kolmiarvoista rautaa ja pH-säätö suoritetaan edullisesti kalkin avulla.

30

KUVALUETTELO

Kuva 1 esittää kaaviopiirrosta keksinnön mukaisesta menetelmästä.

KEKSINNÖN YKSITYISKOHTAINEN SELOSTUS

5 Keksintö kohdistuu menetelmään arvometalli- ja arseenipitoisen materiaalin käsittelemiseksi, jolloin arvometallit poistetaan ensin materiaalista ja tämän jälkeen arseeni niukkaliukoisena skorodiittina. Käsiteltävä materiaali voi olla esimerkiksi ei-rautametallien pyrometallurgisen käsittelyn yhteydessä
10 syntynyt lentopöly tai pasute, joka sisältää esimerkiksi kuparia, rautaa ja arseenia. Sekä pyrometallurgisen että hydrometallurgisen käsittelyn tuloksena voi prosessissa syntyä myös arseenipitoista laimeaa happoa, jonka arvometallipitoisuus on vähäinen, mutta jonka käsittely voidaan yhdistää muun arseenipitoisen kiintoaineen kuten pölyn käsittelyyn. Tällaista on esimerkiksi arseenipitoisten kaasujen pesussa syntynyt laimeaa happo.

15

Kuvassa 1 on esitetty periaatekaavio keksinnön mukaisesta prosessista. On huomioitava, että vaikka jäljempänä olevassa selostuksessa puhutaan lentopölystä, keksinnön mukainen käsittely soveltuu hyvin myös muun arseenipitoisen materiaalin käsittelyyn.

20

Kun kysymyksessä on ei-rautametallien valmistuksen yhteydessä syntynyt lentopöly, suurin osa siitä on sulfaattipohjaista, joten se liukenee liuotusvaiheessa helposti laimeaan happoon kuten laimeaan rikkihappoon, jonka pitoisuus on edullisesti 10-200 g/l. Jos osa lentopölyn arvometalleista
25 on sulfidisessa muodossa, voidaan liuotusta tehostaa syöttämällä happipitoista kaasua liuotusvaiheeseen (ei tarkemmin kuvassa). Kun liuotus suoritetaan prosessissa muodostuneen, arseenipitoisen laimean hapon avulla, voidaan arseenin talteenotto suorittaa samanaikaisesti kahdesta eri välituotteesta. Atmosfäärisissä olosuhteissa sekoitusreaktoreissa toteute-
30 tussa liuotuksessa lähes kaikki arseeni ja suurin osa kuparista liukenee, raudasta noin puolet. Eri metallien pitoisuudet tällaisessa liuoksessa ovat tyypillisesti seuraavaa luokkaa: kupari, rauta ja arseeni 20-40 g/l.

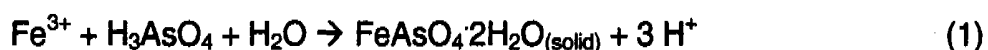
Metallipitoinen liuotusjäännös kierrätetään takaisin esimerkiksi ei-rauta-
metallin valmistuksen pyrometallurgiseen käsittelyyn.

Arvometallit ja arseenin sisältävä hapan vesiliuos johdetaan ensin
5 arvometallin talteenottovaiheeseen. Kun lentopölyjen tärkein on arvometalli
on kupari, suoritetaan ensin kuparinpoisto. Kuparinpoisto on edullista tehdä
neste-nesteuuton avulla, jonka takaisinuuotosta saatava kuparirikas vesiliuos
johdetaan elektrolyysiin. Uuttoon menevän vesiliuoksen happopitoisuus on
esimerkiksi 30 g/l H₂SO₄ ja kuparipitoisuus 20 g/l. Uuton ja elektrolyysin
10 kautta saadaan kuparista yli 97% talteen.

Loppu kupari, jota ei uutossa saada talteen, voidaan tarvittaessa poistaa
uuton vesiliuoksesta eli raffinaatista esimerkiksi sulfidisaostuksella.
Sulfidisaostus suoritetaan edullisesti kaksivaiheisena käyttämällä
15 vetysulfidikaasua ja jotain sopivaa hydroksidia neutralointiaineena.
Ensimmäisessä vaiheessa pH säädetään olemaan 1,5-2 ja toisessa
vaiheessa 2-2,5. Jos kuparin määrä liuoksessa on vähäinen eli jos kyseessä
on esimerkiksi vain prosessissa muodostunut laimea happo, sulfidisaostus
riittää kuparin ainoaksi talteenottomuodoksi.

20

Menetelmän mukaisesti arseeni saostetaan arvometallivapaasta liuoksesta
kahdessa vaiheessa. Kun arseenia sisältävä välituote on lentopöly, on sen
vesiliuoksessa rautaa arseenin saostamiseksi skorodiittina FeAsO₄·2H₂O,
mutta jos raudan määrä ei ole riittävä, sitä lisätään saostusvaiheeseen.
25 Kuparin talteenotosta tulevassa liuoksessa arseeni on pääosin kolmi-
arvoisena. Saostuksen ensimmäiseen vaiheeseen johdetaan hapetinta, joka
on tarpeeksi voimakas hapettamaan kaiken arseenin viisiarvoiseksi. Rauta
on liuoksessa kolmiarvoisena. Hapettimena voidaan käyttää esimerkiksi
happea, vetyperoksidia tai muuta sopivaa hapetinta. Arseenin saostus
30 tapahtuu seuraavan kaavan mukaisesti:



Kuten kaavasta nähdään, arseenin saostus muodostaa happoa liuokseen ja tämä on neutraloitava. Edullinen neutralointiaine on kalkkikivi tai kalkki. Kuten tekniikan tason kuvauksen yhteydessä on kerrottu, Fe(III)/As(V)-moolisuhde pitää ensimmäisessä saostusvaiheessa olla luokkaa 1-1,1, pH alueella 1-2 ja lämpötila luokkaa 85 – 135 °C. Oikea rauta/arseenisuhde muodostetaan arseenianalyysin ja liuosvirtauksien suhdesäädöllä. Saostusvaiheessa, joka tapahtuu useammassa peräkkäisessä sekoitusreaktorissa vaikka sitä on kaaviokuvassa kuvattu yhdellä reaktorilla, kierrätetään muodostuneita skorodiittikiteitä alitteena vaiheen loppupäästä, erityisesti sakautuksesta, ensimmäiseen reaktoriin reaktion etenemisen varmistamiseksi.

Tyypillisesti arseenin määrä arseeninpoistoon tulevassa liuoksessa on luokkaa 20 – 30 g/l ja prosessista poistettavan liuoksen arseenipitoisuus saa olla korkeintaan 0,2 mg/l. Ensimmäisessä saostusvaiheessa liuoksen arseenipitoisuus laskee noin arvoon 0,1-1 g/l. Loppu arseenista saostetaan toisessa saostusvaiheessa, jossa Fe(III)(As(V))-moolisuhde säädetään olemaan yli kolme. Sääto tapahtuu useimmiten lisäämällä tähän saostusvaiheeseen ferro- tai ferrirautaa. Jos rauta lisätään kaksiarvoisena kuten kuvassa, se hapetetaan ilman avulla kolmiarvoiseksi. pH säädetään alueelle 4-7 edullisesti käyttämällä kalkkia neutralointiaineena. Toisen saostusvaiheen lämpötila voidaan säätää ensimmäisen vaiheen lämpötilaa alemmaksi, noin arvoon 40 – 60 °C. Koska olosuhteet poikkeavat ensimmäisestä saostusvaiheesta, syntyvä arseenisakka ei myöskään ole skorodiittia, vaan amorfista ferriarsenaattia. Toisen saostusvaiheen jälkeisessä sakeutuksessa erotettu sakka kierrätetään ensimmäiseen saostusvaiheeseen, jonka olosuhteissa se liukenee ja arseeni saostuu uudelleen skorodiittina. Toisesta saostusvaiheesta poistettavan vesiliuoksen arseenipitoisuus on tyypillisesti luokkaa 0,01-0,2 mg/l eli liuos on ympäristövaatimukset täyttävä ja voidaan poistaa prosessista, koska arvometallit on poistettu liuoksesta jo aiemmin.

ESIMERKIT

Esimerkki 1

Kuparisulaton pölyt liuotetaan rikkihappopitoiseen liuokseen, jolloin liuksen
5 kuparipitoisuus on 20 g/l, rautaa 4 g/l, arseenia 15 g/l ja rikkihappopitoisuus
30 g/l. Liuos johdetaan kuparin neste-nesteuttoon, jonka jälkeen
vesiliuosraffinaatin pitoisuudet ovat seuraavat: Cu 0,4 g/l, Fe 4 g/l, As 15 g/l
ja rikkihappopitoisuus 60 g/l.

10 Raffinaatti (10 m³/h), josta arvometallit on otettu talteen, johdetaan arseenin
poistoon. Tarkoituksena on saostaa arseeni kaatopaikkakelpoisessa
stabiilissa muodossa (skorodiittina FeAsO₄*2H₂O) ja saada poistokelpoinen
(As < 0,01 mg/l) loppuliuos. Tämä tapahtuu jatkuvatoimisen kaksivaiheisen
saostuksen avulla.

15 Liuos, joka sisältää arseenia 15 g/l, rautaa 4 g/l ja rikkihappoa 60 g/l,
johdetaan ensimmäiseen saostusvaiheeseen, jossa pH pidetään arvossa
noin 1,5 kalkkikivimaidon (CaCO₃ 759 kg/h) avulla. Skorodiittisaostuksen
vaatima lisärauta saadaan ferrosulfaattilisäyksellä (392 kg/h FeSO₄·7H₂O)
20 haluttuun Fe/As- moolisuhteeseen 1.1. Arseenin ja raudan hapettuminen
varmistetaan käyttämällä vetyperoksidia tai muuta sopivaa hapetinta.

Ensimmäinen saostusvaihe käsittää kolme sarjaan kytkettyä hapetus-
reaktoria, joissa lämpötila pidetään alueella 85-95 °C ja pH 1-1,5.
25 Ensimmäisen saostusvaiheen jälkeen liete sakeutetaan ja ylite johdetaan
toiseen saostusvaiheeseen. Osa ensimmäisen saostusvaiheen alitteesta (0,5
m³/h, kiintoainepitoisuus 200 g/l) kierrätetään reaktorisarjan alkuun
kideytimiksi. Saatu sakka, joka sisältää skorodiittimuodossa olevaa arseenia
7,8 % ja kuparia 0,2 %, suodatetaan ja varastoidaan. Arseenia on saostettu
30 tässä saostusvaiheessa yli 95 % ja liuos sisältää enää 0,6 g/l arseenia.

Arseenin saostusta jatketaan toisessa vaiheessa, joka on periaatteessa samanlainen kolmen hapetusreaktorin muodostama ketju. Neutralointia jatketaan kalkkimaidolla ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5 kg/h) pH-arvoon 7 asti. Lämpötila säädetään alueelle noin 50 °C. Toiseen saostusvaiheeseen lisätään vielä
5 ferrosulfaattia (7 kg/h $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), jonka rautaekvivalentti on kolme kertaa stökiometrinen arseeniin nähden arseenin mahdollisimman täydellisen erottamisen varmistamiseksi. Ferroraudan hapettamiseksi käytetään ilmakuplitusta. Arseni saostuu tässä vaiheessa amorfisena ferriarse-
naattina, joka laskeutetaan ja palautetaan ensimmäiseen vaiheeseen
10 alitteena (0,14 m³/h ja kiintoainepitoisuus 200 g/l), jossa se muuntuu kiteiseksi skoroditiiksi. Tämän saostusvaiheen jälkeen liuos sisältää enää n. 0,01 mg/l arseenia, alle 0,1 mg/l rautaa ja alle 1 mg/l kuparia ja sen pH on 7. Siten liuoksen epäpuhtaustaso on sellainen, että se voidaan vapaasti poistaa kierrosta.

PATENTTIVAATIMUKSET

- 5 1. Menetelmä ainakin kuparia ja arseenia sisältävän materiaalin käsittelyä arvometalliköyhän skorodiittisakan ja puhtaan, prosessista poistettavan vesiliuoksen muodostamiseksi, **tunnettu** siitä että, kupari- ja arseenipitoisesta materiaalista muodostetaan laimea happoliuos, jolloin liuksesta poistetaan ensin ainakin kupari neste-
10 nesteuton ja/tai saostuksen avulla, jonka jälkeen kupariköyhä liuos johdetaan kaksivaiheiseen arseeninpoistoon, jonka ensimmäisessä vaiheessa arseeni saostetaan varastointikelpoisena skorodiittina $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ja saostuksesta tuleva liuos johdetaan toiseen saostusvaiheeseen, jossa loppu arseeni saostetaan amorfisena ferriarsenaattina FeAsO_4 , joka kierrätetään ensimmäiseen saostusvaiheeseen ja toisesta saostusvaiheesta poistettavan
15 vesiliuoksen arseenipitoisuus on luokkaa 0,01-0,2 mg/l.
- 20 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käsiteltävä materiaali on ei-rautametallien pyrometallurgisessa valmistuksessa syntyvä lentopöly.
- 25 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käsiteltävä materiaali on ei-rautametallien pyrometallurgisessa valmistuksessa syntyvä pasute.
- 30 4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ainakin osa arvometalli- ja arseenipitoisen materiaalin liuotukseen käytetystä laimeasta haposta on arseenipitoisten kaasujen käsittelyssä syntyvää arseenipitoista laimeaa happoa.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että happo on rikkihappo, jonka pitoisuus on 10 – 200 g/l.

- 5 6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että neste-nesteuuton jälkeen kuparin suhteen köyhtyneestä vesiliuoksesta, raffinaatista, otetaan loppu kupari talteen sulfidisaostuksella.
- 10 7. Jonkin patenttivaatimuksen 1– 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensimmäisessä arseenin saostusvaiheessa Fe/As-moolisuhde säädetään olemaan luokkaa 1-1,1 ja vaiheeseen johdetaan hapetinta hapettamaan arseeni viisiarvoiseksi ja rauta kolmiarvoiseksi, vaiheen pH säädetään alueelle 1 – 2 ja lämpötila alueelle 85 – 135 °C arseenin saostamiseksi skorodiittina.
- 15 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että Fe/As-moolisuhdetta säädetään arseenianalyysin avulla ja/tai liuosvirtauksien suhdetta säätämällä.
- 20 9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensimmäisen saostusvaiheen pH-säätö suoritetaan kalkkikiven tai kalkin avulla.
- 25 10. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensimmäisen saostusvaiheen sakeutuksen alitetta kierrätetään saostusvaiheen alkupäähän.
- 30 11. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensimmäisen vaiheen sakeutuksen ylivuotoliuos johdetaan toiseen saostusvaiheeseen, jossa Fe/As-moolisuhde säädetään olemaan yli kolme, pH alueella 4-7 ja lämpötila alueella 40 – 60 °C arseenin saostamiseksi ferriarsenaattina.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että Fe/As-moolisuhdetta säädetään lisäämällä saostusvaiheeseen kaksija/tai kolmiarvoista rautaa.
- 5 13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että pH-säätö suoritetaan kalkin avulla.

PATENTKRAV

1. Förfarande för behandling av material som innehåller åtminstone koppar och arsenik för att bilda en värdemetallfattig skroditfällning och ren vattenlösning som avlägsnas från processen, **kännetecknat** därav, att av det koppar- och arsenikhaltiga materialet bildas en svag syralösning, varvid från lösningen först avlägsnas åtminstone kopparen med hjälp av vätske-vätske-extraktion och/eller utfällning, varefter den kopparfattiga lösningen leds till avlägsning av arsenik i två steg, där arsenik i första steget utfälls i form av lagringsduglig skrodit $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, och lösningen från utfällningen leds till ett andra utfällningssteg, vari resten av arseniken utfälls i form av amorf ferriarsenat FeAsO_4 , som cirkuleras till ett första utfällningssteg och vattenlösningen som avlägsnas från det andra utfällningssteget har en arsenikhalt i klassen 0,01-0,2 mg/l.
2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** därav, att materialet som behandlas är findamm som uppstår vid pyrometallurgisk framställning av icke-järnmetaller.
3. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** därav, att materialet som behandlas är sinter som uppstår vid pyrometallurgisk framställning av icke-järnmetaller.
4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknat** därav, att åtminstone en del av den svaga syra som används för upplösning av det värdemetall- och arsenikhaltiga materialet är arsenikhaltig svag syra som uppstår vid behandling av arsenikhaltiga gaser.
5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** därav, att syran är svavelsyra, vars halt är 10 – 200 g/l.

- 5 6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, **kännetecknat** därav, att av vattenlösningen, raffinatet, som efter vätske-vätske-extraktionen är fattigt på koppar, tillvaratas resten av kopparen med hjälp av sulfidutfällning.
- 10 7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, **kännetecknat** därav, att i det första steget av arsenikutfällning regleras Fe/As-molförhållandet till klass 1-1,1 och till steget leds en oxidant för att oxidera arseniken till att vara femvärdig och järnet till att vara trevärdigt, stegets pH regleras till området 1 – 2 och temperaturen till området 85 – 135 °C för utfällning av arseniken som skrodit.
- 15 8. Förfarande enligt patentkrav 7, **kännetecknat** därav, att Fe/As-molförhållandet regleras med hjälp av arsenikanalys och/eller genom reglering av lösningsflödenas förhållande.
- 20 9. Förfarande enligt patentkrav 7, **kännetecknat** därav, att pH-regleringen av det första utfällningssteget utförs med hjälp av kalksten eller kalk.
- 25 10. Förfarande enligt patentkrav 7, **kännetecknat** därav, att det tjockflytande utflödet från urvattningen i det första utfällningssteget cirkuleras till utfällningsstegets början.
- 30 11. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 10, **kännetecknat** därav, att överströmningslösningen från det första stegets urvattning leds till ett andra utfällningssteg, vari Fe/As-molförhållandet regleras till över tre, pH till området 4-7 och temperaturen till området 40 – 60 °C för utfällning av arsenik som ferriarsenat.

12. Förfarande enligt patentkrav 11, **kännetecknat** därav, att Fe/As-molförhållandet regleras genom att i utfällningssteget tillsätta två- och/eller trevärdigt järn.
- 5 13. Förfarande enligt patentkrav 11, **kännetecknat** därav, att pH-regleringen utförs med hjälp av kalk.

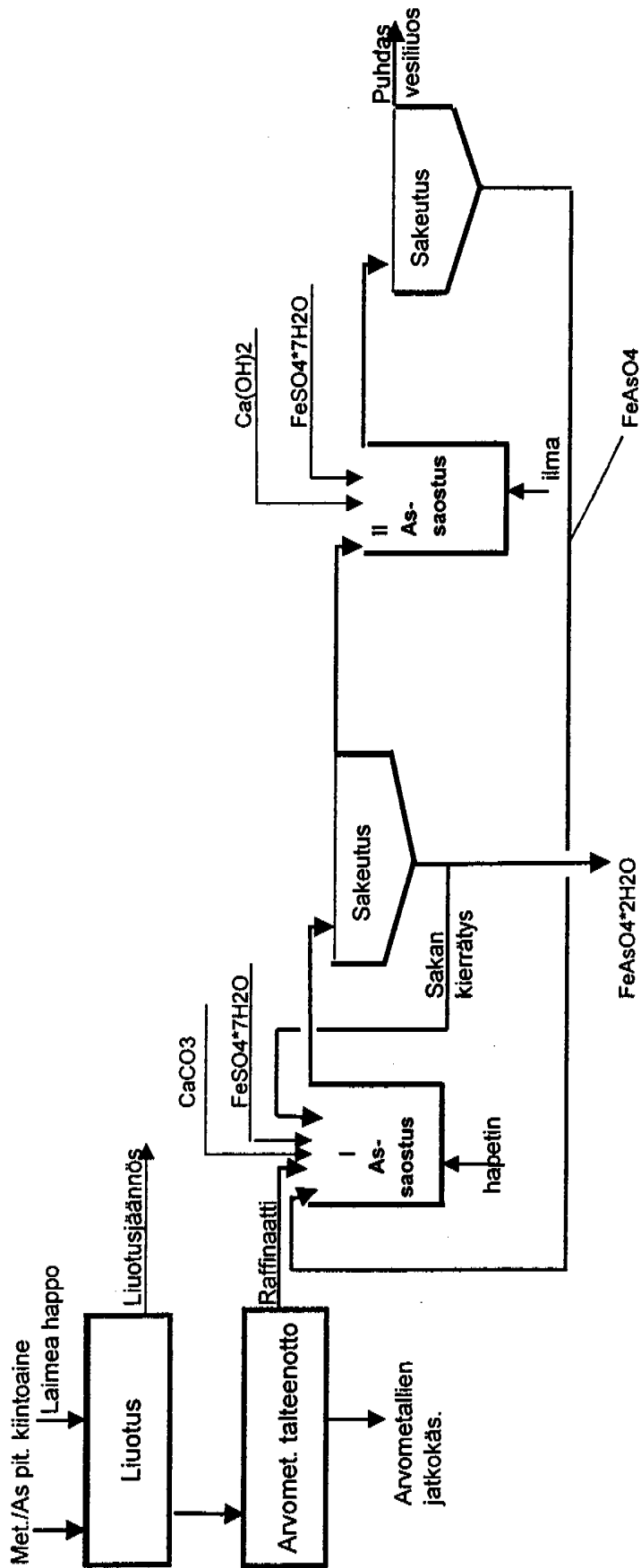


Fig. 1