



(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 120406 B**

(45) Patenti myönnetty - Patent beviljats

15.10.2009

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

C22B 15/00 (2006.01)

C22B 19/00 (2006.01)

SUOMI – FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20070772

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag

16.10.2007

(24) Alkuperäpäivä - Löpdag

16.10.2007

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

17.04.2009

(73) Haltija - Innehavare

1 •Outotec Oyj, Riihitontutie 7, 02200 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Haavanlammi, Liisa, Lyhdekuja 1 D, 02200 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 •Hietala, Kari, Tollinrinne 6, 02740 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

3 •Karonen, Janne, Kauvatsantie 408, 32800 Kokemäki, SUOMI - FINLAND, (FI)

4 •Ekman, Eero, Itälinjakatu 7 A 1, 28100 Pori, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud

Outotec Oyj, Teollisoikeudet, PL 86, 02201 Espoo

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä sinkkiä ja kuparia sisältävän sulfidisen materiaalin hydrometallurgiseksi käsittelemiseksi

Förfarande för hydrometallurgisk behandling av ett sulfidiskt material som innehåller zink och koppar

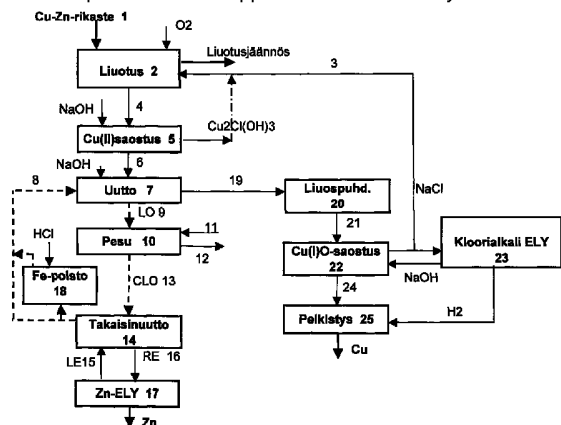
(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US 4097271 A, US 6007600 A, WO 06/070052 A1

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu menetelmään, jonka avulla sulfidisesta, ainakin kuparia ja sinkkiä sisältävästä raaka-aineesta otetaan talteen arvometallit hydrometallurgisen käsittelyn avulla. Raaka-aineen ainesosina on kuparisulfidi ja sinkkisulfidi, jotka liuotetaan alkalikloridi-kupari(II)kloridiliuoksen avulla. Muodostuneesta liuoksesta poistetaan kaksiarvoinen kuparikloridi, ja liuos johdetaan sinkkiuuttoon sinkin poistamiseksi alkalikloridi-kuparikloridiliuoksesta. Sinkkiuutosta tuleva ja sinkin suhteen köyhtynyt liuos johdetaan lopulliseen liuospuhdistukseen ja kuparin talteenottoon. Prosessissa tarvittavat reagenssit saadaan pääosin prosessiin liittyvän kloori-alkalielektrolyysin tuotteina.

Uppfinningen avser ett förfarande, med vars hjälp ur ett sulfidiskt råmaterial som innehåller åtminstone koppar och zink återvinns värdemetallerna med hjälp av en hydrometallurgisk behandling. Råmateriallets beståndsdelar är kopparsulfid och zinksulfid, vilka upplöses med hjälp av en alkaliklorid-koppar(II)kloridlösning. Ur den lösning som har bildats avlägsnas den tvåvärdiga kopparkloriden, och lösningen leds till zinkextraktion för avlägsnande av zinken ur alkaliklorid-kopparkloridlösningen. Lösningen som anländer från zinkextraktionen och som har blivit fattigare på zink leds till en slutlig rengöring av lösningen och till återvinning av kopparen. De i processen behövliga reagenserna erhålls huvudsakligen som produkter av en med processen förknippad klor-alkalielektrolys.



MENETELMÄ SINKKIÄ JA KUPARIA SISÄLTÄVÄN SULFIDISEN MATERIAALIN HYDROMETALLURGISEKSI KÄSITTELEMISEKSI

KEKSINNÖN ALA

5 Keksintö kohdistuu menetelmään, jonka avulla sulfidisesta, ainakin kuparia ja sinkkiä sisältävästä raaka-aineesta, kuten rikasteesta, otetaan talteen arvometallit hydrometallurgisen käsittelyn avulla. Raaka-aineen ainesosina on kuparisulfidi ja sinkkisulfidi, jotka liuotetaan alkalikloridi-kupari(II)kloridiliuoksen avulla. Muodostuneesta liuksesta poistetaan kaksiarvoinen
10 kuparikloridi, ja liuos johdetaan sinkkiuuttoon sinkin poistamiseksi alkalikloridi-kupari(I)kloridiliuoksesta. Sinkkiuutosta tuleva ja sinkin suhteen köyhtynyt liuos johdetaan lopulliseen liuospuhdistukseen ja kuparin talteenottoon. Prosessissa tarvittavat reagenssit saadaan pääosin prosessiin liittyvän kloori-alkalielektrolyysin tuotteina.

15

KEKSINNÖN TAUSTA

US-patenttijulkaisussa 6,007,600 on kuvattu Outokumpu Oyj:n kehittämää menetelmää kuparin valmistamiseksi hydrometallurgisesti kuparia sisältävästä raaka-aineesta kuten kuparisulfidirikasteesta. Menetelmän
20 mukaisesti raaka-ainetta liuotetaan vastavirtaliuotuksena väkevällä alkalikloridi-kupari(II)kloridiliuoksella useammassa vaiheessa kupari(I)kloridiliuoksen muodostamiseksi. Koska liukseen jää aina sekä kaksiarvoista kuparia että muista metalleista muodostuvia epäpuhtauksia, suoritetaan liuokselle kaksiarvoisen kuparin saostus ja liuospuhdistus. Puhdas
25 kupari(I)kloridiliuos saostetaan alkalihydroksidin avulla kupari(I)oksidiksi ja oksidi pelkistetään edelleen elementtikupariksi. Kupari(I)oksidin saostuksen yhteydessä muodostuva alkalikloridiliuos käsitellään edelleen kloorialkali-elektrolyysissä, josta saatavaa kloorikaasua ja/tai kloridiliuosta käytetään raaka-aineen liuotukseen, elektrolyysissä syntyvää alkalihydroksidia
30 kupari(I)oksidisaostukseen ja syntyvää vetyä kuparin pelkistämiseen elementtikupariksi. Menetelmää kutsutaan HydroCopper™ prosessiksi. US-patenttijulkaisussa 6,007,600 kuvataan kuparin talteenottomenetelmää

kokonaisuutena, mutta se kohdistuu lähinnä puhtaisiin kuparisulfidirikasteisiin.

5 US-patenttijulkaisussa 5,487,819 kuvataan menetelmää kuparin valmistamiseksi hydrometallurgisesti kuparia ja mahdollisesti muita arvoaineita sisältävästä raaka-aineesta kuten sulfidirikasteesta. Menetelmän mukaisesti raaka-ainetta liuotetaan vastavirtaliuotuksena natriumkloridi-kuparikloridiliuoksella useammassa vaiheessa. Jos raaka-aineessa on muitakin sulfideja kuin kuparisulfidia, menetelmässä kuvataan, että muut sulfidit liuotetaan 10 liuotuksen ensimmäisessä vaiheessa, josta liuos poistetaan jatkokäsittelyä varten. Liukenemattoman raaka-aineen liuotusta jatketaan kupari(I)kloridiliuoksen ja rautaa ja rikkiä sisältävän sakan muodostamiseksi. Ensimmäisestä liuotusvaiheesta poistettavan liuoksen jatkokäsittelynä on sakeutuksen ja suodatuksen jälkeen esimerkiksi hopean ja elohopean poisto. Toisena 15 vaiheena poistetaan rauta, arseeni, vismutti, elohopea, antimoni jne. tunnetuilla menetelmillä. Kun liuos käsittää lyijyä ja sinkkiä, lyijy otetaan ensin talteen omalla elektrolyysillään, sen jälkeen liuoksesta otetaan sinkki talteen toisessa elektrolyysissä. Julkaisun mukaan kummassakin elektrolyysissä metalli tuotetaan katodille, jota pyyhitään niin, että sekä lyijy että 20 sinkki saadaan talteen hiukkasmaisessa muodossa kennon pohjalle.

Sinkin ja lyijyn talteenotto elektrolyysissä, jossa tuotetaan hiukkasmaista metallia, ei liene teollisessa käytössä. Käytännön toteutus vaikuttaa joka tapauksessa hankalalta.

25

WO-patenttihakemuksesta 2006/070052 tunnetaan menetelmä, jossa arvo-
metallit otetaan talteen sulfidisesta rikasteesta, jolloin rikastetta liuotetaan
ensin sulfaattimiljöössä muun arvometallin kuin kuparin liuottamiseksi ja
kupari liuotetaan jäljellejääneestä sakasta kloridiliuotuksella. Siten muiden
30 arvoaineiden, kuten sinkin tai nikkelin talteenotto tapahtuu puhtaasti
sulfaattimiljöössä.

US-patenttijulkaisusta 4,288,304 tunnetaan menetelmä, jossa sinkkiä sisältävä sulfidirikaste, jossa on myös muita arvometalleja kuten kupari, johdetaan kloridipohjaiseen liuotukseen arvometallien talteenottamiseksi. Arvometallien liuotus rikasteesta tapahtuu kaksiarvoisen kuparin avulla ja liuoksessa on mahdollisesti myös alkalimetallikloridia yksiarvoisen kuparin liukoisuuden parantamiseksi. Liuotuksen jälkeen liuoksen kupari on pääosin yksiarvoisessa muodossa. Arvometallipitoinen liuos johdetaan ensin sinkin neste-nesteuuttoon, joka tapahtuu orgaanisen fosforihapon kuten D2EHPAn avulla. Sinkkiuutossa liuokseen syntyy vety-ioneja ja liuoksen pH laskee, mutta menetelmässä estetään pH:n lasku toiminta-alueen 0,3 – 1,5 ulkopuolelle syöttämällä uuttovaiheeseen happea, jolloin liuoksen yksiarvoinen kupari hapettuu kaksiarvoiseksi ja samalla muodostuu vettä. Jos kuparin määrä rikasteessa on matala, se kierrätetään takaisin liuotukseen ja osa voidaan ottaa talteen sementoimalla. Jos kuparin määrä on korkeampi, sinkkiuutosta tuleva liuos, jossa kupari on kaksiarvoisena, johdetaan kupariuuttoon.

US-julkaisun 4,288,304 mukaiselle menetelmälle on tyypillistä, että uuttovaiheen olosuhteita kontrolloidaan syöttämällä sinne happea. On kuitenkin todettu, että happea syötettäessä myös orgaaninen uuttoliuos hapettuu, mikä on ei-toivottu ilmiö ja estää tehokkaan uuttotapahtuman. Menetelmässä kupari hapetetaan takaisin kaksiarvoiseksi sinkkiuuton aikana, mutta kaksiarvoisen kuparin pelkistäminen metalliseksi elektrolyytisessä käsittelyssä vaatii enemmän energiaa kuin yksiarvoisen pelkistys. On myös käytännön kokeissa todettu, että kuparin hapettuminen uuton aikana orgaanista fosforihappoa käytettäessä aiheuttaa hankalaa sakan muodostusta, joka vaikeuttaa uuttoa.

KEKSINNÖN TARKOITUS

Keksinnön mukaisen menetelmässä on tarkoituksena ottaa kuparia ja sinkkiä sisältävästä sulfidisesta raaka-aineesta talteen kuparin lisäksi myös sinkki. Sinkin talteenotto tapahtuu kuparin talteenottoprosessiin liitettävänä

osaprosessina, jolloin kupari(II)kloridi-alkalikloridiliuotuksesta tuleva liuos johdetaan sinkin neste-nesteuuttoon. Sinkkiuutossa ylläpidetään olosuhteita, joissa liuoksen kupari pysyy yksiarvoisena ja uuttoliuoksen hapettuminen vältetään.

5

KEKSINNÖN YHTEENVETO

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on oleellista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksissa.

- 10 Keksintö kohdistuu menetelmään kuparin ja sinkin talteenottamiseksi näitä sisältävästä sulfidisesta raaka-aineesta hydrometallurgisen käsittelyn avulla. Raaka-aine liuotetaan väkevällä alkalikloridi-kupari(II)kloridiliuoksella ja syntynyt kupari(I)kloridiliuos, joka sisältää myös liunneen sinkin, johdetaan neste-nesteuuttoon sinkin talteenottamiseksi liuoksesta. Neste-nesteuuton
- 15 uuttovaiheessa syntyvät vetyionit neutraloidaan alkalihydroksidin avulla. Neutraloinnin avulla uuton pH säädetään alueelle 2-4, jolloin estetään liuoksessa olevan kupari(I)kloridin hapettuminen kupari(II)kloridiksi. Sinkki otetaan orgaanisesta liuoksesta talteen sinänsä tunnetulla tavalla rikkihappopitoiseen liuokseen ja metallinen sinkki muodostetaan edullisesti
- 20 sinkkielektrolyysin avulla. Sinkkiuutosta poistuvasta, sinkin suhteen köyhtyneestä kupari(I)kloridiliuoksesta saostetaan alkalihydroksidin avulla kupari(I)oksidia, joka pelkistetään sopivalla tavalla metalliseksi kupariksi.

- 25 Keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaan sulfidinen raaka-aine on sulfidirikaste.

Keksinnön erään toisen suoritusmuodon mukaan sulfidinen raaka-aine on sinkkipitoinen kuparisulfidisakka.

- 30 Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tyypillistä, että alkalikloridi-kupari(II)kloridiliuoksen alkalikloridipitoisuus on vähintään 200 g/L.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tyypillistä, että käytettävä alkali on natrium.

5 Keksinnön mukaisessa menetelmässä neste-nesteuutto sisältää uutto- pesu- ja takaisinuuuttovaiheet. Neste-nesteuuton pesuvaiheen pesuliuksena käytetään sinkkisuolaa sisältävää vesiliuosta, jonka pH on säädetty olemaan luokkaa 1 –3. Pesuvaiheen pesuliuksen sinkkipitoisuus on edullisesti säädetty olemaan luokkaa 10 – 30 g/L ja uuttoliuksen ja pesuliuksen virtauksien suhde luokkaa 5 – 40:1.

10

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tyypillistä, että kuparin talteenottoprosessiin kuuluu kloori-alkalielektrolyysi.

15 Menetelmälle on edullista, että uuttovaiheen neutralointiin ja kupari(I)oksidin saostukseen kupari(I)kloridiliuoksesta käytetään sellaista alkalihydroksidia, mikä syntyy kloori-alkalielektrolyysissä. Kupari(I)oksidin saostuksessa muodostunut alkalikloridiliuos johdetaan kloori-alkalielektrolyysiin raaka-aineen liuotuksessa, uuton neutraloinnissa ja kuparin talteenotossa tarvittavien kloorin, alkalihydroksidin ja vedyn tuottamiseksi.

20

KUVALUETTELO

Kuva 1 esittää virtauskaaviota sellaisesta keksinnön mukaisesta menetelmästä, jossa käsitellään kupari-sinkkisulfidirikastetta.

25 KEKSINNÖN YKSITYISKOHTAINEN SELOSTUS

Keksintö kohdistuu menetelmään, jonka avulla otetaan sinkki- ja kuparipitoisesta sulfidisesta materiaalista sinkki talteen uuton avulla ennen kuparin talteenottoa. Kupari- ja sinkkipitoinen materiaali liuotetaan alkalikloridi-Cu(II)kloridiliuokseen, jolloin alkalikloridi saadaan prosessiin 30 kuuluvasta kloori-alkalielektrolyysistä. Sinkki- ja kuparipitoisella materiaalilla tarkoitetaan lähinnä sinkki- ja kuparipitoista sulfidirikastetta tai jossakin prosessivaiheessa syntynyttä, ko. metalleja sisältävää sulfidisakkaa.

Kun kysymyksessä on kupari-sinkkisulfidirikaste, kuparin määrä on yleensä noin kaksinkertainen, jopa kolminkertainen sinkin määrään nähden. Tällainen rikaste on koostumukseltaan esimerkiksi seuraava: Cu 14 %, Zn 3,4 %, Fe 35 %, S 42 %, Pb 0,5 %, As 0,3 % ja Sb 0,1 %. Liuotus tapahtuu atmosfäärisissä olosuhteissa pääpiirteissään US-patenttijulkaisussa 6,007,600 kuvatulla tavalla. Atmosfäärisillä olosuhteilla tarkoitetaan lämpötilaa, joka on korkeintaan liuoksen kiehumispiste eli noin 105 °C ja painetta, mikä muodostuu paineistamattomia reaktoreja käytettäessä.

10 Kuvassa 1 on esitetty kaaviokuva sinkkipitoisen kupari-sinkkirikasteen liuotuksesta. Yhteisrikaste eli Cu-Zn-rikaste 1 johdetaan liuotusvaiheeseen 2, jossa rikasteen liuotus tapahtuu vastavirtaliuotuksena väkevällä alkalikloridikupari(II)kloridiliuoksella 3. Alkalikloridin määrä liuoksessa on vähintään 200 g/l. Alkalikloridi on yleensä natriumkloridi, Liuotuksen aikana tapahtuvissa reaktioissa rikasteen sisältämät yhdisteet hajoavat ja reaktioiden tuloksena syntyneet elementtirikki, rauta- ja arseeniyhdisteet samoin kuin kulta ja muut jalometallit (PGM) jäävät liuotusjäännökseen. Liuotusjäännös käsitellään tarpeen vaatiessa halutulla tavalla esimerkiksi kullan ja muiden jalometallien talteenottamiseksi. Liuotusvaiheeseen 2 syötetään hapettavaa kaasua kuten ilmaa tai happea. Sinkki liukenee sinkkikloridina $ZnCl_2$ ja kupari pääosin yksiarvoisena kuprokloridina $CuCl$.

Liuotusvaiheesta 2 tuleva liuos on sinkkikloridipitoinen kuparikloridi-alkalikloridiliuos 4. Kuparin määrä liuoksessa on luokkaa 50 – 100 g/L. Suurin osa kuparikloridista on yksiarvoisena kuprokloridina $CuCl$, mutta osa on myös kuprikloridina $CuCl_2$, jonka vuoksi liuokselle on edullista suorittaa saostus 5, jolloin kaksiarvoinen kupari saostetaan esimerkiksi emäksisenä kupari(II)kloridina $Cu_2Cl(OH)_3$ alkalihydroksidin, kuten natriumhydroksidin $NaOH$ avulla. Kupari(II)kloridin saostusta liuoksesta on kuvattu esimerkiksi EP-patenttijulkaisussa 1 438 439. Emäksinen kuparikloridi liuotetaan joko omana liuotusvaiheenaan ja muodostunut kupari(II)kloridi johdetaan takaisin

rikasteen liuotukseen tai se johdetaan suoraan takaisin rikasteen liuotukseen (kuvassa katkoviivalla).

Sinkki voidaan erottaa selektiivisesti HydroCopper –liuotuksesta saadusta kupari(I)kloridiliuoksesta 6 neste-nesteuuttoprosessilla. Neste-nesteuuton avulla tuotetaan puhdasta sinkkiliuosta, joka soveltuu sinkkielektrolyysiin, jolla tuotetaan sinkkikatodeja. Tarvittaessa prosessiin voidaan kuitenkin myös liittää tavanomainen sinkkisulfaattiliuoksen puhdistusprosessi ennen sinkkielektrolyysiä, mutta tätä ei ole virtauskaaviossa tarkemmin kuvattu.

10 Sinkin uuttovaiheessa 7 voidaan käyttää kaupallista uuttoainetta, kuten orgaanista fosforihappoa D2EHPA (di-(2-etyyliheksyyli)-fosforihappo) tai orgaanista fosfiinihappoa, joka tunnetaan esimerkiksi kauppanimellä Cyanex 272. Uuttoaineen väkevyys uuttoliuoksessa 8 valitaan syöttöliuoksen 6 sinkkipitoisuuden mukaan ja se vaihtelee 10-50 til-%. Uuttoaineet 15 laimennetaan sopivaan hiilivetyliuottimeen, esimerkiksi Shellsol D70. Sinkin uutto suoritetaan käyttämällä yhtä tai useampaa sarjaankytkettyä uuttoaskelta. Uuttolaitteina voidaan käyttää sekoitin-selkeytinlaitteita, jotka on kytketty vastavirtaan Kuvassa on uuttoliuosta kuvattu katkoviivalla ja 20 vesiliuosta yhtenäisellä viivalla.

Uuttovaiheen askelissa vesifaasin happamuus säädetään alueelle pH 2-4 neutraloimalla uuttoreaktiossa syntyvät vetyionit natriumhydroksidilla, jota saadaan HydroCopper–prosessiin kuuluvan kloori-alkalielektrolyysin tuotteena. Natriumhydroksidin eli lipeän käyttö on prosessissa edullista, koska sitä saadaan prosessiin kuuluvan kloori-alkalielektrolyysin tuotteena. Vaikka lipeä on tuotteena kalliimpaa kuin kalkki, sen käyttö neutraloinnissa on silti edullisempaa, sillä käytetyllä pH-alueella kalsium uuttautuu sinkin mukana ja aiheuttaa ongelmia prosessin myöhemmissä vaiheissa. Uuttoprosessista 30 raffinaattiliuos 19, josta sinkki on poistettu, jatkaa eteenpäin kuparin taltioimisvaiheisiin.

Esimerkiksi uutettaessa sinkkiä 25 g/L Zn sisältävästä syöttöliuoksesta voidaan käyttää 45 til-% D2EHPA -uuttoliuosta. Tällöin orgaanisen uuttoliuoksen tilavuusvirran suhteen ollessa vesiliuoksen tilavuusvirtaan n. 1.3 - 1.5:1 voidaan saavuttaa 95-100% sinkkisaanti.

5

Sinkkiä sisältävä orgaaninen uuttoliuosfaasi LO (Loaded Organic) 9 sisältää uuton jälkeen epäpuhtauksia. Epäpuhtaudet ovat joko kemiallisesti uuttautuneita tai kulkeutuvat uuttoliuoksessa fysikaalisesti epätäydellisen faasien erottumisen seurauksena vesipisaroissa. Epäpuhtauspitoisuudet
10 saatetaan riittävän alhaiselle tasolle johtamalla uuttoliuos pesuvaiheeseen 10, joka koostuu yhdestä tai useammasta sarjaankytketystä pesuaskeleesta. Pesuvaiheen pesuliuksena käytetään vesiliuosta 11, jossa on sinkkisuolaa sekä happoa, jolla liuoksen happamuus on säädetty olemaan pH-arvossa noin 1-3. Kun pesuliuoksen sinkkipitoisuus on kyllin korkea, esim. 10-30 g/L
15 Zn, estyy sinkin takaisinuuuttautuminen happamaan pesuliukseen. Epäpuhtausaineet takaisinuuuttautuvat happamaan pesuliukseen 12 ja korvautuvat sinkillä, joka siirtyy orgaaniseen liuokseen. Säättämällä uuttoliuoksen ja pesuliuoksen virtauksen suhdetta, joka voi olla 5-40:1, voidaan uuttoliuosfaasi saada riittävän puhtaaksi.

20

Haluttaessa voidaan pesuvaiheen jälkeen käyttää lisäpesuvaihetta, jossa uuttoliuoksesta poistetaan puhtaalla vedellä edellisestä pesuvaiheesta peräisin olevat epäpuhtauksia sisältävät selkeytymättömät vesipisarajäämät. Tämän pesuvaiheen käytetty liuos voidaan käyttää edellisen pesuvaiheen
25 liuoksen valmistukseen (ei tarkemmin kuvassa).

Epäpuhtauksista puhdistetusta orgaanisesta uuttoliuoksesta CLO 13 (Clean Loaded Organic) siirretään sinkki vesiliuokseen takaisinuuuttovaiheessa 14. Kun uuttoliuos on takaisinuuuttovaiheessa kontaktissa vesiliuoksen LE (Lean
30 Electrolyte) 15 kanssa, joka on tyypillisesti sinkkielektrolyysistä tulevaa rikkihappopitoista liuosta, sinkki vapautuu uuttoliuoksesta happoliukseen sinkkisulfaattina uuttoreaktiolla käänteisessä reaktiossa. Takaisinuuutto

voidaan suorittaa yhdessä tai useammassa takaisinuuhtoaskeleissa, joissa sinkki saadaan poistettua käytännöllisesti katsoen täysin uuttoliuosfaasista 8, joka palautuu takaisin uutтовaiheeseen 7. Takaisinuuhtosta saatava rikas sinkkielektrolyytti RE (Rich Electrolyte) 16 sisältää elektrolyysiprosessista riippuen 50 – 150 g/L sinkkiä sinkkisuльфaattina. Sinkkielektrolyysissä 17 sinkki otetaan talteen liuoksesta ja saostetaan katodeille.

Käytettäessä D2EHPA –uuttoainetta uuttauuu syöttöliuoksen 6 sisältämä rauta niin voimakkaasti uutтовaineeseen, että se ei poistu uuttoliuoksesta kuin vähäisessä määrin pesu- ja takaisinuuhtovaiheissa. Tämä aiheuttaa raudan akkumuloitumista uuttoliuokseen, mikä pienentää sen aineesiirtokapasiteettia. Rauta voidaan poistaa johtamalla pieni sivuvirta uuttoliuosta erilliseen happamaan raudanpoistovaiheeseen 19, jossa käytetään väkevää suolahappoa.

Uutтовaiheesta 7 tuleva vesiliuos eli raffinaatti 19, josta sinkki on poistettu, johdetaan kuparin talteenottoon. Raffinaattiliuos sisältää kuparin lisäksi myös pienen määrän muita liuennut metalleja, jotka otetaan liuoksesta talteen tunnetulla tavalla liuospuhdistusvaiheessa 20 ennen kuparin saostusta liuoksesta. Erästä tunnettua tapaa on kuvattu EP-patenttijulkaisussa 1497474, jossa epäpuhtauksien erotus suoritetaan ioninvaihdolla.

Liuospuhdistuksen yhteydessä liuoksesta saostetaan kuparin mukana liuennut lyijy tunnetuilla menetelmillä. Puhtaasta kupari(I)kloridiliuoksesta 21 saostetaan alkalihydroksidin avulla kupari(I)oksidia saostusvaiheessa 22. Kupari(I)oksidin saostuksessa muodostunut alkalikloridiliuos johdetaan kloori-alkalielektrolyysiin 23 raaka-aineen liuotuksessa ja kuparin talteenotossa tarvittavien kloorin, alkalihydroksidin ja vedyn tuottamiseksi. Syntynyt kupari(I)oksidi 24 pelkistetään sopivalla tavalla pelkistysvaiheessa 25 metalliseksi kupariksi. Jos monikomponenttirikasteessa on mukana jalometalleja, erityisesti kultaa, myös ne on mahdollista saada talteen

esimerkiksi menetelmällä jota on kuvattu HydroCopper prosessiin liittyvässä WO-patenttihakemuksessa 03/091463.

5 Vaikka keksintöä on ohessa kuvattu menetelmänä, jossa sinkki ja kupari otetaan talteen rikasteesta, menetelmä sopii myös sulfidisen, sinkkiä ja kuparia sisältävän sakan jatkokäsittelyksi.

ESIMERKIT

Esimerkki 1

10 Kupari-sinkkisulfidirikaste, jossa on 14% kuparia, 28.5% rautaa, 40.4% rikkiä, 2.4% sinkkiä ja 1.6% arseenia, liuotetaan atmosfäärisissä olosuhteissa, jossa rikasteen liuotus tapahtuu vastavirtaliuotuksena väkevällä alkalikloridikupari(II)kloridiliuoksella. Liuotusvaiheesta tuleva liuos on sinkkikloridipitoinen kuparikloridi-alkalikloridiliuos. Liuos johdetaan liuospuhdistukseen, jossa kaksiarvoinen kupari saostetaan emäksisenä kupari(II)kloridina $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ alkalihydroksidin, natriumhydroksidin NaOH avulla ja muodostunut kupari(II)kloridi johdetaan takaisin rikasteen liuotukseen. Tämän jälkeen sinkki erotetaan selektiivisesti HydroCopper –liuotuksesta saadusta kupari(I)kloridiliuoksesta neste-nesteuutto-prosessilla. Neste-

15 nesteuuton avulla tuotetaan puhdasta sinkkiliuosta, joka soveltuu sinkkielektrolyysiin, jolla tuotetaan sinkkikatodeja. Uuttovaiheesta tuleva vesiliuos eli raffinaatti johdetaan kuparin talteenottoon. Raffinaattiliuos sisältää kuparin lisäksi myös pienen määrän muita liuenneita metalleja, jotka otetaan liuoksesta talteen esimerkiksi ioninvaihdolla.

25

Esimerkki 2

Esimerkkinä on HydroCopper-laitos, joka on sijoitettuna sinkkitehtaan läheisyyteen. Kupari-sinkkisulfidirikaste, 14,5% kuparia, 34,1% rautaa, 40,3% rikkiä, 5,3% sinkkiä ja 0,2% arseenia, liuotetaan atmosfäärisissä olosuhteissa, jossa rikasteen liuotus tapahtuu vastavirtaliuotuksena väkevällä alkalikloridikupari(II)kloridiliuoksella. Liuotukseen voidaan syöttää myös erilaisia kupari- ja sinkkipitoisia sakkoja sinkkitehtaalta. Liuotus-

30

vaiheesta tuleva liuos on sinkkikloridipitoinen kuparikloridi-alkalikloridiliuos. Liuos johdetaan liuospuhdistukseen, jossa kaksiarvoinen kupari saostetaan emäksisenä kupari(II)kloridina $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ natriumhydroksidin NaOH avulla ja muodostunut kupari(II)kloridi johdetaan takaisin rikasteen liuotukseen.

5 Tämän jälkeen sinkki erotetaan selektiivisesti HydroCopper-liuotuksesta saadusta kupari(I)kloridiliuoksesta neste-nesteuutto-prosessilla. Neste-nesteuuton avulla tuotetaan puhdasta sinkkiliuosta, joka syötetään tehdaskombinaatin alueella olevaan sinkkitehtaaseen. Uuttovaiheesta tuleva vesiliuos eli raffinaatti johdetaan kuparin talteenottoon. Raffinaattiliuos

10 sisältää kuparin lisäksi myös pienen määrän muita liuenneita metalleja, jotka otetaan liuoksesta talteen esimerkiksi ioninvaihdolla.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä kuparin ja sinkin talteenottamiseksi sinkkiä ja kuparia sisältävästä sulfidista raaka-aineesta, **tunnettu** siitä, että sulfidimateriaalia liuotetaan alkalikloridi-kupari(II)kloridiliuoksella kuparin ja sinkin liuottamiseksi, jonka jälkeen sinkki otetaan liuksesta talteen neste-nesteuutolla, jossa uuttovaiheen pH säädetään alueelle 2 - 4 alkalihydroksidisyötön avulla kupari(I)kloridin hapettumisen estämiseksi; uuton jälkeen kupari saostetaan sinkkiköyhästä kupari(I)kloridiliuoksesta alkalihydroksidin avulla kupari(I)oksidina, joka pelkistetään metalliseksi kupariksi.
5
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sulfidinen raaka-aine on sulfidirikaste.
15
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sulfidinen raaka-aine on sinkkipitoinen kuparisulfidisakka.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että alkalikloridi-kupari(II)kloridiliuoksen alkalikloridipitoisuus on vähintään 200 g/L.
20
5. Patenttivaatimuksen 1 tai 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että alkali on natrium.
25
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että neste-nesteuutto sisältää uutto- pesu- ja takaisinuuuttovaiheet.
7. Patenttivaatimuksen 1 ja 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että neste-nesteuuton pesuvaiheen pesuliuksena käytetään sinkkisuolaa sisältävää vesiliuosta, jonka pH on säädetty olemaan luokkaa 1 –3.
30

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että pesuvaiheen pesuliuoksen sinkkipitoisuus on luokkaa 10 – 30 g/L.
- 5 9. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että pesuvaiheessa uuttoliuoksen ja pesuliuoksen virtauksien suhde on 5 – 40:1.
- 10 10. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että neste-nesteuton takaisinuuuttovaiheen vesiliuoksena on rikkihappopitoinen liuos.
- 15 11. Patenttivaatimusten 1 ja 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sulfidinen raaka-aine sisältää rautaa, jolloin liuotusvaiheessa liuennut ja uuttovaiheessa uuttoliuokseen sitoutunut rauta poistetaan johtamalla osa uuttoliuoksesta raudanpoistoon, joka tapahtuu väkevän suolahapon avulla.
- 20 12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuparin talteenottoprosessiin kuuluu kloori-alkalielektrolyysi.
- 25 13. Patenttivaatimuksen 1 ja 12 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että uuttovaiheen neutralointiin ja kupari(I)oksidin saostukseen kupari(I)kloridiliuoksesta käytetään sellaista alkalihydroksidia, mikä syntyy kuparin talteenottoprosessiin kuuluvassa kloori-alkalielektrolyysissä.
- 30 14. Patenttivaatimuksen 1 ja 12 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kupari(I)oksidin saostuksessa muodostunut alkalikloridiliuos johdetaan kloori-alkalielektrolyysiin raaka-aineen liuotuksessa, uuton neutraloinnissa ja kuparin talteenotossa tarvittavien kloorin, alkalihydroksidin ja vedyn tuottamiseksi.

15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä kuparin ja sinkin talteenottamiseksi sinkkiä, kuparia ja rautaa sisältävästä sulfidista raaka-aineesta, **tunnettu** siitä, että sulfidimateriaalia liuotetaan väkevällä alkalikloridi-kupari(II)kloridiliuoksella kuparin ja sinkin liuottamiseksi, jolloin muodostetaan pääosin rautaa ja rikkiä sisältävä liutusjäännös ja sinkkipitoinen alkalikloridikupari(I)kloridiliuos, josta sinkki otetaan liuksesta talteen nesteuutolla, jossa uuttovaiheen pH säädetään alueelle 2 - 4 alkalihydroksidisyötön avulla, sinkki siirretään takaisinuurossa rikkihappopitoiseen vesiliuokseen ja metallinen sinkki otetaan talteen sinkkisulfaattiliuoksesta elektrolyyttisesti; uuttovaiheessa muodostuneesta sinkkiköyhästä kupari(I)kloridiliuoksesta otetaan kupari talteen alkalihydroksidin avulla kupari(I)oksidina, joka pelkistetään metalliseksi kupariksi.

PATENTKRAV

1. Förfarande för återvinning av koppar och zink ur ett sulfidiskt råmaterial som innehåller zink och koppar, **kännetecknat därav**, att sulfidmaterialet upplöses med en alkaliklorid-koppar(II)kloridlösning för lösning av koppar och zink, varefter zinken tillvaratas ur lösningen genom vätske-vätske-extraktion, vari extraktionsstegets pH ställs in inom området 2 - 4 med hjälp av tillförel av alkalihydroxid för förhindrande av koppar(I)kloridens oxidering; efter extraktionen utfälls kopparen ur den zinkfattiga koppar(I)kloridlösningen med hjälp av alkalihydroxid som koppar(I)oxid, vilken reduceras till metallisk koppar.
2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat därav**, att det sulfidiska råmaterialet är sulfidslig.
3. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat därav**, att det sulfidiska råmaterialet är en zinkhaltig kopparsulfidfällning.
4. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat därav**, att alkaliklorid-koppar(II)kloridlösningens alkalikloridhalt är minst 200 g/L.
5. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 4, **kännetecknat därav**, att alkalit är natrium.
6. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat därav**, att i vätske-vätske-extraktionen ingår extraktions-, tvätt- och återextraktionssteg.
7. Förfarande enligt patentkraven 1 och 6, **kännetecknat därav**, att som tvättlösning i vätske-vätske-extraktionens tvättsteg används en vattenlösning som innehåller zinksalt och vars pH är ställt in att vara i en klass av 1 –3.

8. Förfarande enligt patentkrav 7, **kännetecknat därav**, att tvättlösningens zinkhalt i tvättsteget är i en klass av 10 – 30 g/L.
- 5 9. Förfarande enligt patentkrav 6, **kännetecknat därav**, att i tvättsteget är förhållandet mellan extraktionslösningens och tvättlösningens flöden 5 – 40:1.
- 10 10. Förfarande enligt patentkrav 6, **kännetecknat därav**, att vattenlösningen i vätske-vätske-extraktionens återextraktionssteg är en svavelsyrerik lösning.
- 15 11. Förfarande enligt patentkraven 1 och 6, **kännetecknat därav**, att det sulfidiska råmaterialet innehåller järn, varvid det järn som har lösts i lösningssteget och som har bundits till extraktionslösningen i extraktionssteget avlägsnas genom att leda en del av extraktionslösningen till avjärning, vilken äger rum med hjälp av en stark saltsyra.
- 20 12. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat därav**, att i processen för återvinning av koppar ingår klor-alkali-elektrolys.
- 25 13. Förfarande enligt patentkraven 1 och 12, **kännetecknat därav**, att för neutraliseringen i extraktionssteget och för utfällningen av koppar(I)oxiden ur koppar(I)kloridlösningen används en sådan alkalihydroxid, vilken uppstår i den klor-alkali-elektrolys som ingår i processen för återvinning av koppar.
- 30 14. Förfarande enligt patentkraven 1 och 12, **kännetecknat därav**, att den alkalikloridlösning som har bildats i utfällningen av koppar(I)oxiden leds till klor-alkali-elektrolys för produktion av den klor, alkalihydroxid och det väte som behövs vid råmaterialets

upplösning, vid neutraliseringen av extraktionen och vid återvinningen av koppar.

- 5 15. Förfarande enligt patentkrav 1 för återvinning av koppar och zink ur ett sulfidiskt råmaterial som innehåller zink, koppar och järn, **kännetecknat därav**, att sulfidmaterialet upplöses med en stark alkaliklorid-koppar(II)kloridlösning för lösning av koppar och zink, varvid bildas en huvudsakligen järn och svavel innehållande lösningsåterstod och en zinkhaltig alkaliklorid-koppar(I)kloridlösning, 10 varur zinken tillvaratas ur lösningen genom vätske-vätske-extraktion, vari extraktionsstegets pH ställs in inom området 2 - 4 med hjälp av tillförsel av alkalihydroxid, zinken överförs i återextraktion till en svavelsyrerik vattenlösning och den metalliska zinken tillvaratas elektrolytiskt ur zinksulfatlösningen; ur den i extraktionssteget bildade 15 zinkfattiga koppar(I)kloridlösningen återvinns kopparen med hjälp av alkalihydroxid som koppar(I)oxid, vilken reduceras till metallisk koppar.

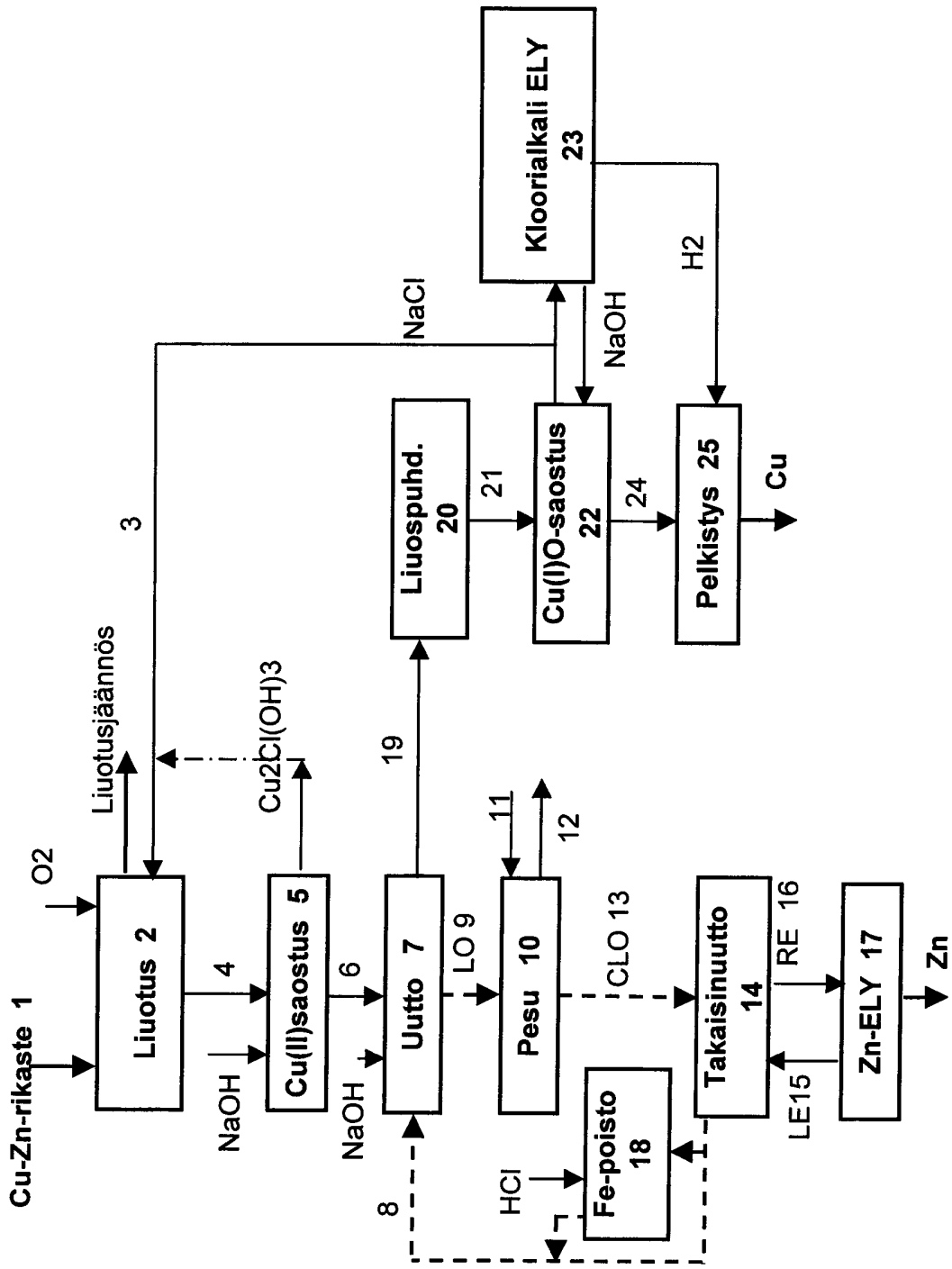


FIG. 1