



SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT



FI000117709B

(10) FI 117709 B

(45) Patenti myönnetty - Patent beviljats

31.01.2007

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

C22B 11/00 (2006.01)
C22B 11/06 (2006.01)

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20040621

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

30.04.2004

(24) Alkupäivä - Löpdag

30.04.2004

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

31.10.2005

(73) Haltija - Innehavare

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

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Hämäläinen, Matti, Aittaluodonkatu 2 A 2, 28100 Pori, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 •Hyvärinen, Olli, Suoniityntie 18, 28220 Pori, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Outokumpu Technology Oyj, Teollisoikeudet
PL 86, 02201 Espoo

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

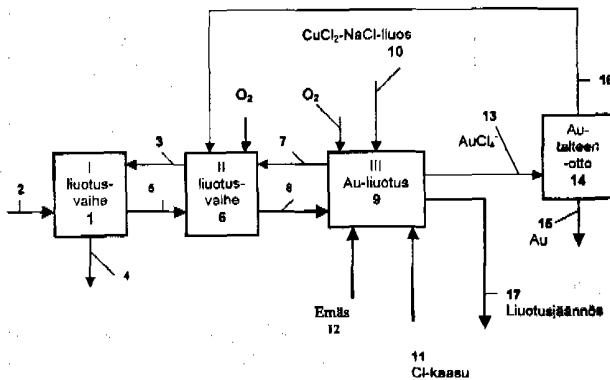
Menetelmä kullan talteenottamiseksi
Förfarande för utvinning av guld

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP 646185 B, US 4551213 A, WO 03/091463 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu menetelmään kullan talteenottamiseksi sulfidisen raaka-aineen liuotuksessa syntyvästä, rikkiä ja rautaa sisältävästä välituotteesta tai jätteestä. Raaka-aineen muiden arvometallien ja kullan talteenotto tapahtuu kloridimiljöössä. Välituotteen tai jätteen sisältämä kulta liuotetaan kaksiarvoisen kuparin ja kloorin avulla kupari(II)kloridi-natriumkloridiliuoksessa olosuhteissa, joissa hapetus-pelkistyspotentiaali on alueella 650-750 mV ja pH alueella 1- 1,6. Kloorin syötön yhteydessä syntyvä happo neutraloidaan sopivan emäksen avulla. Neutraloinnilla estetään kustannuksia aiheuttava raudan liukeneminen.



117709

Uppfinningen avser förfarande för utvinning av guld ur avfall eller mellanprodukt som bildas vid läkning av sulfida råmaterialet och som innehåller svavel och järn. Råmaterialets andra värdeämnen eller guld utvinns i kloridmiljö. Gullet i avfall eller mellanprodukt lakas med hjälp av tvåvärd koppar och klor i en koppar(II)klorid-natrium-kloridlösning under förhållanden, där oxidations-reduktionspotentialen ligger inom området 650 - 750 mV och pH inom området 1-1,6. Syran som bildas i samband med tillförseln av klor neutraliseras med en lämplig alkali. Med neutralisation förhindras upplösning av järn som betyder kostnader

MENETELMÄ KULLAN TALTEENOTTAMISEKSI

KEKSINNÖN ALA

Keksintö kohdistuu menetelmään kullan talteenottamiseksi sulfidisen raaka-
5 aineen liuotuksessa syntyvästä, rikkiä ja rautaa sisältävästä välituotteesta tai
jätteestä. Raaka-aineen muiden arvometallien ja kullan talteenotto tapahtuu
kloridimiljöössä. Välituotteen tai jätteen sisältämä kulta liuotetaan
kaksiarvoisen kuparin ja kloorin avulla kupari(II)kloridi-natriumkloridi-
liuoksessa olosuhteissa, joissa hapetus-pelkistyspotentiaali on alueella 650-
10 750 mV ja pH alueella 1- 1,6. Kloorin syötön yhteydessä syntyvä happo
neutraloidaan sopivan emäksen avulla. Neutraloinnilla estetään kustannuksia
aiheuttava raudan liukeneminen.

KEKSINNÖN TAUSTA

15 Tekniikan tasossa tunnetaan joitakin menetelmiä, mitä on käytetty kullan
liuottamiseksi rikki- ja rautapitoisista materiaaleista kuparin kloridipohjaisen
talteenotto-prosessin yhteydessä.

US-patentissa 4,551,213 on kuvattu menetelmä, jonka mukaan kulta voidaan
20 liuottaa rikkipitoisista materiaaleista, erityisesti hydrometallurgisten
prosessien jätteestä. Edullinen lähtömateriaali menetelmälle on CLEAR-
prosessin jäte. CLEAR-prosessi on hydrometallurginen kuparin talteenotto-
prosessi, joka tapahtuu kloridimiljöössä ja korotetussa paineessa.
Kultapitoinen jäte lietetään veteen ja saadun suspension kloridipitoisuus
25 säädetään niin, että se sisältää 12 – 38 painoprosenttia kloridia. Hapetus-
pelkistyspotentiaali säädetään alueelle 650 – 750 mV ja pH olemaan alle 0.
Suspensioon lisätään kupari(II)kloridia tai rauta(III)kloridia hapettamaan
raaka-aineen sisältämä kulta, jolloin se liukenee.

30 EP-patentti 646185 koskee kuparin talteenottoa sulfidisista rikasteista
kloridiliuotuksella atmosfäärissä olosuhteissa. Liuotusjätteestä liuotetaan
kulta elektrolyyttiin, joka sisältää vähintään kahta halidia, kuten

natriumkloridia ja natriumbromidia. Tarkoitus on varastoida kuparielektrolyysin anodilla hapetusvoimaa bromikompleksiin, ja sen avulla liuottaa jätteen kultaa.

5 Edellä mainituissa menetelmissä on joitakin haittoja. US-patentin 4,551,213 menetelmässä liuotusolosuhteet ovat hyvin ankarat. Patentissa on mainittu, että rikki ei vielä patentin olosuhteissa liukene, mutta maininta ei ole yleispätevä, sillä elementtirikin ja patentissa mainittujen rautayhdisteiden liukenemistaipumukset riippuvat rikin ja kyseisten yhdisteiden syntytavasta.

10 Suorittamissamme kokeissa on todettu, että kun atmosfäärisissä olosuhteissa muodostuneita liuotusjäännöksiä käsitellään ko. patentin mukaisissa olosuhteissa, rikin ja raudan liukeneminen on huomattavaa. Koska julkaisun mukaan rikki ja rauta eivät liukene, siinä ei ole myöskään mainittu, miten niiden talteenotto liuksesta tapahtuu. EP-patentissa 646185 käytetty kullan

15 liuotustapa bromikompleksin avulla ei taas ole ympäristöhygienian kannalta edullinen, sillä rikasteen liuotusvaiheissa voi syntyä haitallisia bromipäästöjä.

WO-patenttihakemus 03/091463 kuvaa menetelmää kullan liuottamiseksi rautaa ja rikkiä sisältävästä liuotusjätteestä tai välituotteesta, joka on

20 syntynyt kuparisulfidirikasteen atmosfäärisessä kloridiliuotuksessa. Julkaisussa on todettu, että kulta on mahdollista liuottaa rautaa ja rikkiä sisältävästä materiaalista kupari(II)kloridi-natriumkloridin vesiliuokseen, kaksiarvoisen kuparin ja hapen avulla olosuhteissa, joissa hapetuspelkistyspotentiaali on alle 650 mV ja liuoksen pH- arvo on alueella 1 - 3.

25 Näissä olosuhteissa rauta ei vielä liukene ja rikki jää pääosin liukenematta. Siten vältetään kustannuksilta, mitä syntyy, kun rauta ja rikki poistetaan liuksesta. Kullan talteenotto liuksesta tehdään jollakin ennestään tunnetulla tavalla kuten elektrolyysin tai aktiivihilen avulla. Kyseinen menetelmä on sinänsä varsin hyvä, mutta on kuitenkin käytännössä jonkin

30 verran hidas.

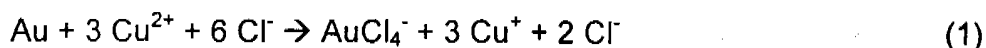
KEKSINNÖN TARKOITUS

Nyt on kehitetty menetelmä kullan talteenottamiseksi rikkiä ja rautaa sisältävästä välituotteesta tai jätteestä, jota syntyy sulfidisen raaka-aineen liuotuksessa. Raaka-aineen liuotus suoritetaan väkevän alkalikloridi-kupari(II)kloridin vesiliuoksen avulla atmosfäärisissä olosuhteissa. Kun sulfidirikasteen liuotusvaiheisiin syötetään happea tai happipitoista kaasua, rauta hapettuu ja saostuu oksidina tai hydroksidina ja arvometallit kultaa lukuunottamatta liukenevat. Kullan liuotus jäljellejääneestä sakasta suoritetaan alkalikloridi-kupari(II)kloridin vesiliuoksen ja kloorin avulla atmosfäärisissä olosuhteissa. Kloorin avulla liuotusvaiheen hapetuspelkistyspotentiaali nostetaan alueelle 650-750 mV. Korkea hapetuspelkistyspotentiaali saa aikaan sakan elementtirikin liukenemista ja sen seurauksena vaiheeseen muodostuu happoa, jonka neutraloimiseen käytetään jotain sopivaa emästä. Hapon samanaikaisen neutraloinnin avulla pH pidetään arvossa 1,0 – 1,6, jolloin raudan liukeneminen estetään. Liuennut kulta otetaan talteen jollakin sinänsä tunnetulla menetelmällä.

Keksinnön olennaiset tunnusmerkit käyvät esille oheisista patenttivaatimuksista.

KEKSINNÖN YHTEENVETO

Kultaa sisältävä välituote tai jäte lietetään kupari(II)kloridia sisältävään natriumkloridiliuokseen suspensioksi ja kullan liuotukseen tarvittava hapetuspelkistyspotentiaali saadaan aikaan juuri kaksiarvoisen kuparin ja kloorikaasun avulla. Jos kullan liuotukseen tuleva syöte sisältää vielä liukenematonta kupari- tai muuta sulfidia, voidaan liuotusvaiheen alkuun syöttää happipitoista kaasua tämän liuottamiseksi. Hapetuspelkistyspotentiaali mitataan Pt- ja Ag/AgCl-elektrodeilla ja potentiaali pidetään arvossa 650-750 mV. Kaksiarvoisen kuparin, Cu^{2+} , määrä liuoksessa on edullisesti 20 – 80 g/l ja natriumkloridin määrä luokkaa 200 – 330 g/l. Kulta liukenee klorokompleksina seuraavan reaktion mukaisesti:



Liutus tapahtuu atmosfäärisissä olosuhteissa lämpötilassa, joka on alueella huoneen lämpötila – suspension kiehumispiste, edullisesti kuitenkin lämpötilassa 80 °C – suspension kiehumispiste.

5

Kokeissa on nyt siis havaittu, että kloorikaasulla tapahtuva reagoivan lietteen ns. redox-potentiaalin nostaminen nopeuttaa kullan liukenemistä. Nopeuttamisella on kuitenkin varjopuolensa. Redox-potentiaalin nostaminen lisää liuotettavassa materiaalissa olevan alkuainerikin (S°) liukenemistä, joka todennäköisesti tapahtuu seuraavan reaktion (2) mukaisesti.

10



Reaktiosta (2) nähdään, että happoa syntyy paljon (8 mol H+/ mol S°). Liuokseen syntynyt happo pitää kuitenkin neutraloida, sillä pH-arvon 1 alapuolella kiintoaineessa oleva rauta alkaa liueta. Raudan liukenemisestä aiheutuu prosessiin kustannuksia, sillä liennut rauta kiertää ja kuluttaa reagensseja. Edullinen pH-alue raudan pitämiseksi vielä sakassa on 1,0 – 1,6.

15

Hapon neutralointiin käytetään jotain sopivaa emästä, joka on jokin ryhmästä NaOH, KOH, CaO, CaCO₃ tai MgO. Jos prosessi on yhdistetty kuparin kloridipohjalla tapahtuvaan hydrometallurgiseen valmistusprosessiin, jossa liuotuksesta tulevan kaksiarvoisen kuparin saostuksessa on syntynyt emäksistä kupari(II)kloridia, on tämän käyttö kaikkein edullisinta. Kun emäksinen kupari(II)kloridi liukenee, syntyvää kupari(II)kloridia voidaan käyttää raaka-aineen liuotukseen. Suolahapon neutralointi ja kupari(II)oksidikloridin liuotus tapahtuvat seuraavan reaktion mukaisesti:

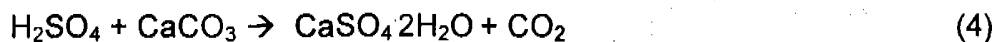
20



25

Syntyvä rikkihappo voidaan neutraloida esimerkiksi kalkin avulla:

30



5 Kullan talteenotto liuksesta tapahtuu jollakin sinänsä tunnetulla tavalla kuten aktiivihilen avulla, elektrolyysillä tai kemiallisella saostuksella.

KUVALUETTELO

Keksinnön mukaista menetelmää kuvataan vielä kuvan 1 virtauskaaviossa, jossa kullan talteenotto on yhdistetty kuparin hydrometallurgiseen talteenottoon.

KEKSINNÖN YKSITYISKOHTAINEN SELOSTUS

Kuvan 1 mukaisesti ensimmäiseen liutusvaiheeseen 1 syötetään sulfidinen raaka-aine kuten kuparisulfidirikaste 2, ja vaiheeseen kierrätetään myös myöhäisemmästä prosessivaiheesta tulevaa liuosta 3, joka on kupari(II)-kloridi-natriumkloridin vesiliuos. Paksummat nuolet kuvaavat kiintoainetta ja ohuemmat nuolet liuksen kulkua. Vaihe sisältää aina yhden tai useampia reaktoreja sekä sakeutuksen. Rikasteen kupari ja muut arvometallit liukenenevat pääosin prosessiliuokseen ja saatu liuos 4 sisältää kuparikloridia, jossa on noin 70 g/l kuparia pääosin yksiarvoisena. Kuparikloridiliuoksen jatkokäsittelyä ei ole esitetty tarkemmin tässä yhteydessä.

Ensimmäisestä liutusvaiheesta tulevan kiintoaineen 5 liuotusta jatketaan toisessa liutusvaiheessa 6 liuksella 7, joka saadaan myöhemmästä prosessivaiheesta. Tämän vaiheen arvometallien liuotuksen tehostamiseksi ja raudan saostamiseksi reaktoreihin johdetaan ilmaa. Vaiheen lopussa on sakeutus.

30 Toisesta liutusvaiheesta tuleva liuos 3 johdetaan ensimmäiseen liutusvaiheeseen 1 liuottamaan rikastetta. Toisesta liutusvaiheesta tulevan kiintoaineen 8 liuotusta jatketaan kolmannessa vaiheessa 9 lopun kuparin

sekä kullan liuottamiseksi. Kolmannessa liuotusvaiheessa eli kullan liuotusvaiheessa sakkaa liuotetaan kupari(II)kloridi-natriumkloridiliuoksella 10, jossa Cu^{2+} -pitoisuus on 20 – 80 g/l ja natriumkloridin pitoisuus 200 – 330 g/l. Jos tähän liuotusvaiheeseen tuleva sakka sisältää vielä liukenematonta sulfidia, voidaan vaiheen alkuun, sen ensimmäiseen reaktoriin johtaa myös happea edullisimmin ilman muodossa. Kupari- ja muut sulfidit pitää liuottaa sakasta pois ennen kuin kulta liukenee. Redox-potentiaalin nostamiseksi alueelle 650-750 mV reaktoriin johdetaan myös kloorikaasua 11. Korkean potentiaalin vuoksi rikki alkaa liueta ja sen seurauksena vaiheeseen muodostuu happoa. Jotta vaiheen pH ei laske alle arvon 1,0, sinne syötetään jotain emästä 12 kuten NaOH, KOH, CaO, CaCO_3 tai MgO. Jos prosessi on yhdistetty kuparin kloridipohjalla tapahtuvaan hydrometallurgiseen valmistusprosessiin, jossa liuotuksesta tulevan kaksiarvoisen kuparin saostuksessa on syntynyt emäksistä kupari(II)kloridia, käytetään tätä.

15 Liuotusvaiheesta saatava kultaklorokompleksiliuos 13 johdetaan joko sellaisenaan tai suodatettuna kullan talteenottoon, joka tässä esimerkitapauksessa tapahtuu hiilikolonnissa 14 aktiivihillen avulla. Kolonneista saadaan kultatuote 15. Kolonnista 14 poistuva liuos on kultavapaa liuos 16, joka kierrätetään liuotuksen toiseen vaiheeseen 6 ja tarpeen vaatiessa sinne johdetaan natriumkloridiliuosta liuotusta varten sopivan kupari(II)kloridipitoisuuden aikaan saamiseksi. Kullan talteenottovaiheen sakka on normaalin jälkikäsitellyn kuten suodatuksen ja pesun (ei tarkemmin kuvassa) jälkeen lopullinen liuotusjäännös 17, joka sisältää lähes kaiken rikasteen rikin ja raudan. Sakan suodos ja pesuedet palautetaan esimerkiksi rikasteen liuotusprosessiin.

Kuvan 1 mukaisessa virtauskaaviossa on esitetty kullan liuotusmenetelmä kuparipitoisen raaka-aineen liuotuksen yhteydessä, mutta on keksinnön mukainen menetelmä ei ole sidottu kaaviossa olevaan kuparipitoisen raaka-aineen liuotusprosessiin. Menetelmällemme on keskeistä, että kultaa sisältävän materiaalin liuotus suoritetaan kaksiarvoisen kuparin ja kloorin

avulla olosuhteissa, joissa liuoksen redox-potentiaali korotetaan arvoon 650-750 mV, ja rikin liukenemisen yhteydessä muodostuva happo neutraloidaan niin, että pH on vähintään arvossa 1, edullisesti ainakin arvossa 1,0 – 1,6.

PATENTTIVAATIMUKSET

- 5 1. Menetelmä kullan ottamiseksi talteen rautaa ja rikkiä sisältävästä välituotteesta tai liuotusjätteestä, mikä syntyy sulfidisen raaka-aineen atmosfäärisessä kloridiliuotuksessa, jolloin kulta liuotetaan välituotteesta tai jätteestä kupari(II)kloridi-natriumkloridin vesiliuok-
10 sessa atmosfäärisissä olosuhteissa liuoksen sisältämän kaksiarvoisen kuparin, ja kloorin avulla, jolloin muodostetun suspension hapetus- pelkistyspotentiaali pidetään arvossa 650-750 mV, **tunnettu** siitä, että rikin liukenemisen yhteydessä syntyvä happo neutraloidaan emäksen avulla ja siten pH pidetään arvossa 1 – 1,6, jolloin rauta jää pääosin liukenematta; liuennut kulta otetaan talteen jollakin sinänsä tunnetulla tavalla.
- 15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kaksiarvoisen kuparin määrä liuoksessa on 20 – 80 g/l.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että natriumkloridin määrä liuoksessa 200 – 330 g/l.
- 20 4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lämpötila pidetään alueella 80 °C – suspension kiehumispiste.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että rikin liukenemisen yhteydessä syntyvä happo neutraloidaan emäksisen kupari(II)kloridin avulla
- 25 6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että rikin liukenemisen yhteydessä syntyvä happo neutraloidaan emäksellä, joka on jokin ryhmästä NaOH, KOH, CaO, CaCO₃ tai MgO.
- 30

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että liuennut kulta otetaan talteen aktiivihiiilen avulla.
8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että liuennut kulta otetaan talteen elektrolyysillä.
9. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että liuennut kulta otetaan talteen kemiallisella saostuksella.

PATENTKRAV

1. Förfarande för utvinning av guld ur en mellanprodukt eller en lakningsåterstod innehållande järn och svavel som bildas vid atmosfärisk kloridlakning av sulfidiskt råmaterial, varvid guld lakas ur mellanprodukten eller återstoden i en vattenlösning av koppar(II)-klorid-natriumklorid under atmosfäriska förhållanden med hjälp av tvåvärd koppar i lösningen och klor, varvid den bildade suspensionens oxidationsreduktionspotential hålls vid värdet 650 – 750 mV, **kännetecknat av** att syran som bildas vid lakningen av svavel neutraliseras med alkali och sålunda pH hålls vid värdet 1 – 1,6, varvid järn förblir i stort sett olöst; det urlakade guldet utvinns på något i och för sig känt sätt.
2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat av** att mängden tvåvärd koppar i lösningen är 20 – 80g/l.
3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat av** att mängden natriumklorid i lösningen är 200 – 330g/l.
4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknat av** att temperaturen hålls inom området 80°C – suspensionens kokpunkt.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat av att** syran som bildas vid lakningen av svavel neutraliseras med basisk koppar(II)klorid.

5

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat av att** syran som bildas vid lakningen av svavel neutraliseras med alkali som är ett ur gruppen NaOH, KOH, CaO, CaCO₃ eller MgO.

10

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, **kännetecknat av att det** urlakade guldet utvinns med hjälp av aktivt kol.

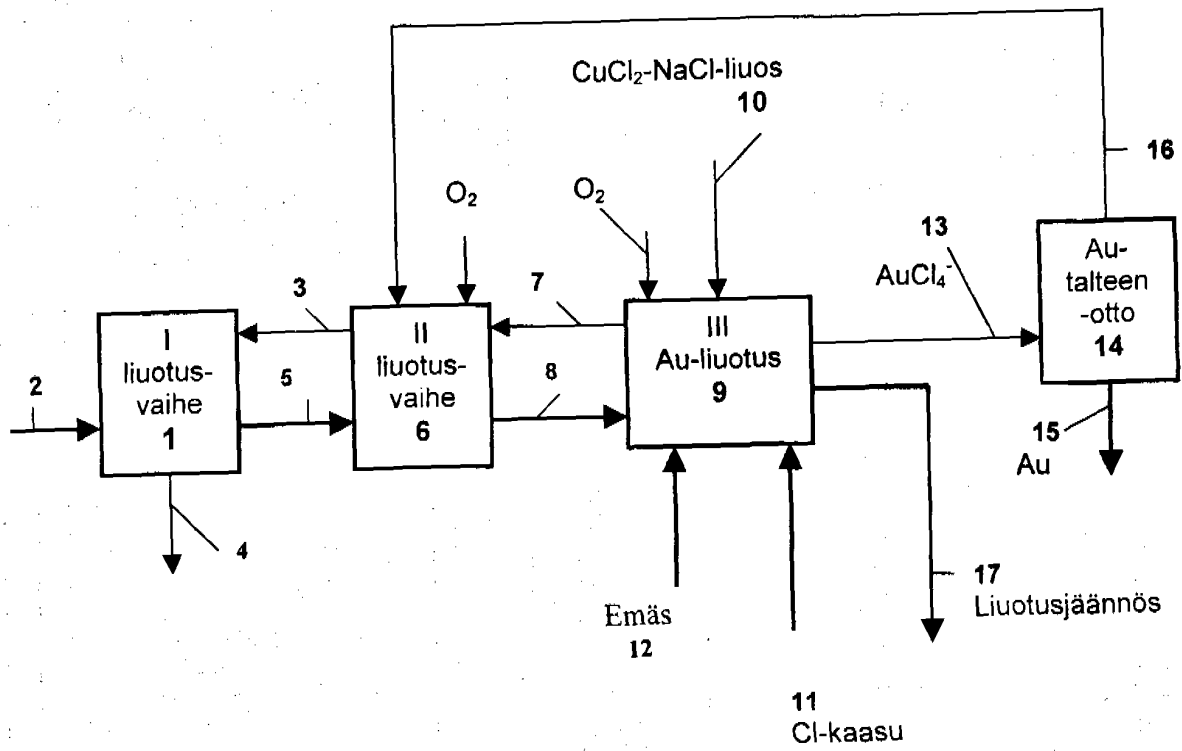
8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, **kännetecknat av att det** urlakade guldet utvinns genom elektrolys.

15

9. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, **kännetecknat av att det** urlakade guldet utvinns genom kemisk utfällning.

20





Kuva 1

117709