

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 890272 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 890272

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁴)
C22B 11/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 18.01.1989

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 18.01.1989

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 20.07.1989

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

19.01.1988 DE 3801340

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •SKW Trostberg Akteingesellschaft, Dr.-Albert-Frank-Strasse 32 83308 Trostberg, Germany, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Schulze, Reinhold, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Aktiivihiiheen adsorboitujen tioureajalometallikompleksien eluointiaine ja jalometallien talteenottomenetelmä

Medel för eluering av tioureaädelmetallkomplex adsorberade på aktivt kol och förfarande för återvinning av ädelmetaller

Aktiivihiiileen adsorboitujen tioureajalometallikompleksien eluointiaine ja jalometallien talteenottomenetelmä

Esillä oleva keksintö koskee ainetta ja menetelmää jalometallien talteenottamiseksi niiden aktiivihiiileen imeytetyistä tioureakomplekseista.

Erään erityisen aktiivihiiileen imeytettyjen jalometallikompleksien talteenoton käyttömuodon muodostaa ns. Carbon-in-Pulp-menetelmä, joka on saavuttanut suurta teknistä merkitystä. Tässä menetelmässä lisätään raekooltaan noin 0,5 mm tai sitä suurempia aktiivihiiilirakeita suoraan malmien tai muita jalometalleja sisältävien raaka-aineiden hienoksi jauhettuun suspensioon, kuten jalometallien liuotuksen jälkeisiin pasutusjätteisiin ja "lipeään". Täten jää pois kallis lipeäuutteen kiintoaineen erotus jalometallipitoisesta nesteestä, koska jalometallipitoinen aktiivihiiili voidaan erottaa yksinkertaisella menetelmällä arvottomista lipeäuutejätteistä karkeasilmäisellä seulalla seulomalla.

Seuraavassa käsittelyvaiheessa on jalometallit irrotettava aktiivihiiilestä. Käytettäessä uuttoaineina syanideja ovat jalometallit aktiivihiiilessä siihen imeytyneinä syanidikomplekseina. Jalometallien irrottamiseksi on aktiivihiiili käsiteltävä lähinnä paineen alaisena yli 100 C:n lämpötiloissa alkalisella syanidiliuoksella. Tämä menetelmä on teknisesti kallis, koska se vaatii työskentelyä erityisesti hyvin myrkyllisten syanidien kanssa.

Syanideihin verrattuina oleellisesti harmittomien tioureoiden käyttö jalometallien uuttoreagensseina on myös ollut kauan tunnettua. Syanideihin verrattuna tiourealla on suurempi jalometallien liuotusnopeus, ja sen jalometallikompleksit imeytyvät aktiivihiiileen nopeammin ja suurempina määrinä.

Tiourea-jalometallikompleksien eluoimiseksi jälleen pois aktiivihiiilestä on käytetty syanidiuutosta tunnettua kallista painetekniikkaa. Erään toisen ehdotuksen mukaan suoritetaan eluointi vahvasti happamalla (50 g/l rikkihappoa), erittäin väkevöidyillä tiourealiuoksilla (100 g/l tioureaa), jotka sisältävät jopa 30 tilavuusprosenttia asetonia. Koska jalometalleja ei kuitenkaan voida ottaa talteen suoraan näistä vahvasti happamista liuoksista, on siinä välttämätöntä suorittaa edeltävä merkittäviä määriä neutralointikemikaaleja kuluttavaa neutralointi ja sitä seuraava suodatus.

Myöskään alkoholia tai glykolia sisältävien liuosten käyttö, kuten niitä ehdotettiin käytettäväksi syanidisten adsorboituneiden jalometallien eluointiin, ei johda tulokseen tiourea-komplekseilla (ks. Engineering & Mining Journal, kesäkuu 1987, 2. 48, 49).

Tämän vuoksi on keksinnön tehtävänä kehittää teknisesti yksinkertainen ja taloudellisesti toimiva menetelmä aktiivihiiileen imeytettyjen tiourea-jalometallikompleksien eluoimiseksi ja jalometallien tuottamiseksi niistä metallisessa muodossa.

Tämä tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaisesti aktiivihiiileen imeytyneiden tiourea-jalometallikompleksien eluointiaineella, joka pohjautuu happaman vesipitoisen tioureaan ja orgaanisen liuotinaineen liuokseen, joka tunnetaan siitä, että se sisältää 0,1-50 g/l pitoisuuden tioureaa ja ainakin yhtä veteen osittain liukenevaa orgaanista liuotinainetta.

Eräs keksinnön toinen kohde on menetelmä jalometallien talteenottamiseksi käyttäen keksinnön mukaista menetelmää, joka tunnetaan seuraavista reaktiovaiheista:

a) tiourea-jalometallikompleksien eluointi aktiivihiiilestä huoneen- tai korotetussa lämpötilassa 1-100 ml:lla patentti-vaatimusten 1-4 mukaista ainetta 0,1 g:aa kyllästettyä aktiivihiiiltä kohti,

b) jalometallien saostus vesipitoisesta/orgaanisesta jakeesta lisäämällä epäjaloja metalleja ja vähäinen määrä sulfiittia ja mahdollisesti aktiivihiiilen uudelleenaktivointi jonkin sulfiitin vesiliuoksella.

Tämä aine ja menetelmä sallii yllättävästi jalometallien, hopean ja kullan talteenoton suhteellisen lievissä olosuhteissa ja hyvin selektiivisesti hienoksi jauhetusta malmilietteestä. Vanhempiin menetelmiin verrattuna siinä työskennellään suhteellisesti pienempipitoisilla liuoksilla, joten kemikaalien ja orgaanisten liuotinaineiden häviöt jäävät pieniksi.

Osittain veteen liukeneviksi orgaanisiksi liuotinaineiksi soveltuvat erityisesti yksi- tai useampiarvoiset alkoholit, substituoidut alkoholit, esterit, eetterit (myös sykliiset eetterit, kuten dioksaani tai tetrahydrofuraani), ketonit, nitriilit ja happoamidit (vert. taulukko 6). Ensisijainen aine on vesiliuos, jonka pH-arvo on säädetty 1-3:ksi ja jonka tioureaapitoisuus on 1-50 g/l, ja joka sisältää 0,1-20 tilavuusprosenttia ainakin yhtä 3-5 hiiliatomia sisältävää alkoholia, glykolia tai glykolieetteriä. Erityisen edullinen on vesiliuos, jonka hapolla säädetty pH-arvo on 1,5-2,5, ja joka sisältää 1-50 g/l tioureaa ja 0,1-10 tilavuusprosenttia n-butanolia (ks. taulukko 2).

Keksinnön mukainen tioureaan ja veteen osittain liukenevan orgaanisen liuotinaineen yhdistelmä johtaa yllättävään synergiseen vaikutukseen jalometallin eluoinnissa aktiivihiiilestä, koska valituissa olosuhteissa ei hapotettu tiourea eikä hapotettu esim. butanoliliuos yksinään saa aikaan tyydyttävää jalometallin eluoitumista. Vasta orgaanista liuotinainetta sisältävän hapotetun tioureaan vesiliuoksen muodossa oleva yhdistelmä johtaa odottamattomalla tavalla suureen jalometallien eluoitumiseen (ks. taulukko 1).

Keksinnön mukainen aktiivihiiileen adsorboituneiden tiourea-jalometallikompleksien eluointimenetelmä suoritetaan keksinnön mukaisella aineilla mieluiten huoneenlämmössä tai 95^o C:een korotetussa lämmössä, jolloin käytetään 1-100 ml eluointiliuosta 0,1 g:aa varattua aktiivihiieltä kohti, jolloin liuoksen tioureapitoisuus on 0,1-50 g/l, ja jonka veteen osittain liukenevan orgaanisen liuottimen pitoisuus on 0,1-20 tilavuusprosenttia, ja jonka pH-arvo säädettiin hapolla välille 1-5. Kun tiourea-jalometallikompleksin eluointi on päättynyt, saostetaan jalometalli vesipitoisesta/orgaanisesta jakeesta aktiivihiiilen erottamisen jälkeen tarkoituksenmukaisesti lisäämällä epäjaloja metalleja. Tällöin työskennellään mieluiten pienen sulfiittimäärän läsnäollessa ja aktiivihiiili regeneroidaan mahdollisesti sulfiitin vesiliuoksella.

Menetelmän edulliset edellytykset ovat:

Eluointi 20-80^o C:n lämpötilassa (ks. taulukko 3); tiourean pitoisuus eluointiliuoksessa 1-10 g/l; orgaanisen liuotinaineen pitoisuus 1-20 tilavuusprosenttia; liuoksen pH-arvo 1,5-3 (lähinnä rikkihapon lisäyksellä). Erityisen edullisesti käytetään veteen osaksi liukenevina orgaanisina liuotinaineina propanoleja, butanoleja, amyylialkoholeja tai glykolieetteriä. Näitä liuotinaineita voidaan käyttää yksinään tai seoksina. Taulukossa 6 on esitetty joukko osittain veteen liukenevia liuotinaineita, jotka yhdessä vesipitoisen happaman tiourea-liuoksen (tioureaa 10 g/l) kanssa tuottavat selvän synergisen vaikutuksen erotettaessa hopea- ja/tai kultakompleksia aktiivihiiilestä.

Aktiivihiiilinä voidaan käyttää tavallisia kaupallisia laatuja. Niiden on kuitenkin oltava vesiliuoksessa tarpeeksi lujia, jotta ne voidaan suodattaa käytännöllisesti katsoen täydellisesti eroon hienojakoisesta lietteestä. Erityisen sopivia aktiivihiiiliä toimitavat mm. toiminimet Calgon (esim. Calgon GRC 22), Haycarb Carbon 6-16, Le Carbon (esim. PICA G 210), De-

gussa (esim. Degusorb C 25), Norite (esim. R 2520), Kop Ank 11, 8-16.

Keksinnön eräs erityinen etu on nähtävissä siinä, että eluointi on erittäin selektiivinen aktiivihiiileen adsorboitu-neille jalometalleille. Samanaikaisesti adsorboituneet muut metallit, kuten erityisesti kupari, lyijy tai muut alkuaineet, kuten rikki ja arseeni, eivät irtoa hiilestä eluointiaineen vaikutuksesta tai irtoavat vain merkityksettömissä määrin. Näin voidaan jalometallit ottaa eluaatista talteen erittäin puhtaina esim. sementoimalla hienojakoisilla epäjaloilla me-talleilla, kuten raudalla, alumiinilla, magnesiumilla ja sin-killä. Edullisimmin käytetään huokeaa rautaa. Saosteliuokseen lisätään pieni määrä, esim. 0,1-1 g/l määrinä. Sulfiittili-säys kohottaa yhtäältä jalometallin tuottoa tai laskee tois-saalta sementoinnissa epäjalon metallin tarvetta (ks. tauluk-ko 4). Sementointi tapahtuu ensisijaisesti epäjalon metallin 1-10 massayksikön lisäyksellä jokaista kompleksiin sitoutu-nutta jalometallin massayksikköä kohti reaktioseoksen sul-fiittipitoisuudella 0,1-1 g/l 40-70 C:n lämpötilassa; se on 0,15-4 tunnin kuluttua suurin piirtein täydellinen.

Koska hiili voi toistettujen varaus- ja purkaustoimenpiteiden vaikutuksesta tulla lisääntyvästi epäaktiiviseksi, on tarkoi-tuksenmukaista regeneroida sitä jatkuvasti, so. vapauttaa se siihen vielä adsorboituneista epäpuhtauksista sen alkuperäi-sen varauskyvyn säilyttämiseksi. Tähän sopivaksi menetelmäksi on osoittautunut käsittely sulfiitilla, kuten natriumsulfii-tilla, natriumpyrosulfiitilla ja natriumvetysulfiitilla koro-tetussa lämpötilassa. Likaantuneet aktiivihiiilet puhdistetaan edullisimmin 50-95 C:n lämpötiloissa 0,15-4 tunnin ajan 1-10 g/l natriumsulfiittia sisältävällä vesiliuoksella. Tämän jäl-keen aktiivihiilellä on jälleen alkuperäinen adsorptiokykynsä jalometalli-tioureakomplekseille (ks. taulukko 5).

Jäljempänä olevat esimerkit kuvaavat keksintöä lähemmin.

Esimerkki 1

Hopean eluointi aktiivihiiilestä hapotetulla tiourealiuoksella, hapotetulla butanolipitoisella liuoksella ja hapotetulla butanolipitoisella tiourealiuoksella.

Synergistisen vaikutuksen osoittamiseksi hopean irrottamisessa aktiivihiiilestä käytettiin Calgon GRC 22 -tyyppistä aktiivihiiiltä. Se sisälsi tiourealia uuton jälkeen 40 % vettä ja 3 % hopeaa kuiva-aineessa.

Kutakin 50 ml liuoksista 1-3 (ks. taulukko 1) ravistettiin 0,1 g:n aktiivihiiili Calgon GRC 22 kanssa vesihauteessa 70 °C:ssa 3 tunnin ajan ja samassa yhteydessä analysoitiin eluoi-
tunut hopea.

Kuten taulukosta 1 ilmenee, erkanee hapotetulla butanolipitoisella tiourealiuoksella hiilestä käytännöllisesti katsoen kaikki hopea, kun taas vain butanolia tai tioureaa sisältävällä liuoksella saatiin talteen vain epätyydyttäviä määriä hopeaa.

Taulukko 1

	Liuos 1	Liuos 2	Liuos 3
Tioureaa g/l	10	-	10
n-butanolia ml/l	-	50	50
Rikkihappoa g/l (= pH 2)	0,66	0,66	0,66
Eluoitunutta hopeaa mg/l	4,3	1,6	35,2
Eluoitunutta hopeaa %	11,9	4,5	92,8

Esimerkki 2

Tiourean konsentraation ja butanolipitoisuuden vaikutus eluointiliuoksessa hopean eluoitumiseen.

Koeolosuhteet olivat samanlaiset esimerkissä 1 kuvattujen kanssa. Käytettiin aktiivihiilityyppiä Calgon GRC 22, joka oli varattu 0,52 painoprosentilla hopeaa. Eluointi suoritettiin 3-tuntisella ravistelulla vesihautteessa 70 °C:ssa eluointiaineessa olevilla suurenevilla butanolimäärillä ja suurenevilla tioureamäärillä.

Tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2

1-butanoli ml/l	Tiourea g/l	Eluoitunutta hopeaa (%)
10	-	2,6
10	2	32,9
10	5	37,0
10	10	39,0
20	-	3,8
20	2	58,6
20	5	58,9
20	10	62,7
30	-	5,1
30	2	69,9
30	5	68,0
30	10	79,1

Taulukko 2 (jatkoa)

1-butanoli ml/l	Tiourea g/l	Eluoitunutta hopeaa (%)
50	-	4,5
50	2	95,0
50	5	96,0
50	10	97,8

Esimerkki 3

Lämpötilan vaikutus hopean eluoitumiseen.

Koeolosuhteet vastasivat esimerkin 1 olosuhteita. 2,8 %:lla hopeaa varattu toiminimi Degussan Degusorb C 25 aktiivihili (kuiva-aineena) eluoitiin ravistamalla eri lämpötiloissa 3 tuntia liuoksella, joka sisälsi 50 ml/l butanolia ja 10 g/l tioureaa, ja oli hapotettu pH 2:een rikkihapolla. Tulokset on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3

Lämpötila (°C)	Eluoitunutta hopeaa (%)
20	59,6
40	72,0
60	94,5
70	96,0
80	97,5

Esimerkki 4

Hopean sementointi eluointiliuoksesta.

Lähtöliuoksena käytetään eluointiliuosta, jonka pH on 2 ja joka sisältää 5 tilavuusprosenttia butanolia, 10 g/l tioureaa ja 99 mg/l hopeaa.

Sementointi tapahtuu lisäämällä 250 mg rautajauhetta ja kasvavia määriä natriumpyrosulfiittia 60 C:ssa 2 tunnin aikana.

Taulukko 4

Koe no	Rautajauhetta mg/l	Na ₂ S ₂ O ₅ mg/l	Irronnutta hopeaa mg/l	Fe Ag
1	-	-	99	-
2	250	-	52	5,32
3	250	250	44	4,55
4	250	500	35	3,91
5	250	750	19	3,13
6	-	750	98	-

Fe = Lisätyn rautajauheen määrä

Ag Saostuneen hopean määrä

Esimerkki 5

Aktiivihiilen regenerointi natriumsulfiittiliuoksilla käsittelemällä

Käytettiin aktiivihiiltä PICA G 210 A2 8-16, joka oli toiminut sinkkipasutustuotteen uuttoprosessissa tiourealla.

Hopean eluoinnin jälkeen happamalla butanoli/tiourealiuoksella sisälsi suodatettu ja pesty hiili 25 painoprosenttia kosteutta.

Tätä hiiltä käsiteltiin kulloinkin 25 g 1 litralla vettä ja kasvavilla natriumsulfiittimäärillä 3 tunnin ajan 70 C:ssa ja sen jälkeen niitä käytettiin taas hopean adsorbointiin.

Taulukko 5 esittää tulokset, jotka saatiin regeneroidulla aktiivihieillä, joka oli käsitelty kasvavilla määrillä natriumsulfiittia ja jota oli käytetty hopean talteenottoon 350 mg/l hopeaa sisältävästä eluointiliuoksesta.

Taulukko 5

Koe no	Aktiivihieiltä g/l	Na ₂ SO ₃ g/l	Liukseen jäänyt Ag ml/l
1	25	-	48
2	25	2,5	24
3	25	5,0	9
4	25	50	8

Esimerkki 6

Tioureaan hopea- ja/tai kultakompleksien eluointi aktiivihie-
lestä erilaisilla orgaanisilla liuotinaaineilla.

Koeolosuhteet:

Kulloinkin eluointiin

a) 1 g aktiivihieiltä, jonka kosteus oli 40 painoprosenttia
ja jonka kuiva-aineessa oli 0,52 painoprosenttia hopeaa;

b) 0,5 g aktiivihieiltä, jonka kosteus oli 40 painoprosenttia
ja jonka kuiva-aineessa oli 2,5 painoprosenttia kultaa

40 ml:lla vesiliuosta, joka sisälsi 10 g/l tioureaa, 0,66 g/l
rikkihappoa (=pH 2) ja kulloinkin 2 ml jotakin taulukossa 6
mainittua orgaanista liuotinaainetta (kokeissa 7-10 lisättiin
kussakin vain 1 ml liuotinaainetta).

Eluointiaika oli 3 tuntia tärytetyssä vesihauteessa.

Koska hopea- ja kultakompleksien desorptiot ovat sangen samanlaiset, ei kullan eluoinnissa tutkittu kaikkia liuotainaineita. Seuraavassa taulukossa 6 on esitetty erilaisilla liuotainaineilla saadut tulokset. Viivat tarkoittavat, ettei mitausta suoritettu.

Taulukko 6

Koe no	Orgaaninen liuotainaine	% hopeaa eluoitunut	% kultaa eluoitunut
	Perusliuos ilman lisääi- netta	4,8	5,3
1	etanoli	27,5	41,2
2	n-propanoli	69,3	78,2
3	i-propanoli	60,7	71,4
4	n-butanoli	94,5	90,1
5	i-butanoli	82,6	90,9
6	t-butanoli	61,8	78,3
7	n-amyylialkoholi	89,7	83,6
8	i-amyylialkoholi	95,1	83,6
9	t-amyylialkoholi	80,2	79,6
10	bentsyylialkoholi	89,7	-
11	metoksibutanoli	61,2	80,6
12	1,3-propaanidioli	27,5	-
13	1,2-butaanidioli	42,9	-
14	1,3-butaanidioli	31,7	-
15	1,4-butaanidioli	22,7	-
16	2,3-butaanidioli	22,9	-
17	2-etyyliheksaani- 1,3-dioli	80,2	-
18	etyleeniglykoli	8,6	-
19	dietyleeniglykoli	27,8	40,6
20	trietyleeniglykoli	46,2	-
21	polyetyleeniglykoli	62,5	-
	400		

Taulukko 6 (jatkoa)

22	dipropyleeniglykoli	64,6	72,6
23	metyyliglykoli	26,5	-
24	metyylidiglykoli	43,5	-
25	etyyliglykoli	-	71,6
26	butyyliglykoli	73,4	-
27	butyylidiglykoli	74,7	-
28	metyyliglykoliase- taatti	69,3	95,5
29	butyylidiglykoliase- taatti	73,4	-
30	dietyleeniglykolidi- metyylietteri	77,5	80,6
31	tetrahydrofuraani	74,5	79,8
32	1,4-dioksaani	50,3	-
33	metyyliasetaatti	62,5	-
34	etyyliasetaatti	72,0	82,6
35	asetonitriili	27,9	36,2
36	dimetyylisulfoksidi	13,3	-
37	dimetyyliformamidi	26,5	-
38	formamidi	7,2	-
39	metyyli-i-butyli- ketoni	77,5	-
40	diasetonialkoholi	-	84,6

Patenttivaatimukset

1. Hapanta tioureaan vesiliuosta ja orgaanista liuotinainetta sisältävään liuokseen pohjautuva aktiivihiiileen adsorboitujen tiourea-jalometallikompleksien eluointiaine, tunnettu siitä, että sen tioureaapitoisuus on vähintään 0,1-50 g/l ja se sisältää ainakin yhtä osittain veteen liukenevaa orgaanista liuotinainetta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen aine, tunnettu siitä, että veteen osittain liukeneva liuotinaine sisältää yksi- tai moniarvoisia, mahdollisesti substituoituja alkoholeja, eettereitä, estereitä tai ketoneja.

3. Patenttivaatimuksen 1 ja 2 mukainen aine, tunnettu siitä, että sen pH-arvo on 1-5 ja se sisältää 1-50 g/l tioureaa ja 0,1-10 tilavuusprosenttia jotain 3-5-hiiliatomista alkoholia.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen aine, tunnettu siitä, että sen hapolla säädetty pH-arvo on 1,5-2,5 ja että se sisältää 0,1-10 tilavuusprosenttia n-butanolia.

5. Menetelmä jalometallien talteenottamiseksi, tunnettu seuraavista reaktiovaiheista:

a) tiourea-jalometallikompleksien eluointi aktiivihiiilestä huoneen- tai korotetussa lämpötilassa 1-100 ml:lla patenttivaatimusten 1-4 mukaista ainetta 0,1 g:aa varattua aktiivihiiiltä kohti,

b) jalometallien saostus vesipitoisesta/orgaanisesta jakeesta lisäämällä epäjaloa metallia pienen sulfiittimäärän läsnäollessa ja mahdollisesti aktiivihiiilen uudelleenaktivointi jonkin sulfiitin vesiliuoksella.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että jalometalli-tioureakompleksin eluointi suoritetaan 20-80 C:n lämpötilassa ja liuoksen tioureapitoisuudeksi säädetään 1-10 g/l ja orgaanisen liuotinaineen tilavuusprosentiksi 1-20 ja pH-arvoksi 1,5-3.

7. Patenttivaatimuksen 5 tai 6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että jalometallien saostamiseksi reaktio-liuokseen lisätään kompleksina sitoutuneen jalometallin massayksikköä kohti 1-10 massayksikköä jauhemaisessa muodossa olevaa rautaa sekä 0,1-1 g/l sulfiittia.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sulfiitti lisätään natriumsulfiitin muodossa.

9. Patenttivaatimusten 5-8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että aktiivihiiltä reagoitetaan 0,15-4 tunnin ajan 50-95 C:een lämpötilassa liuoksessa, joka sisältää 1-10 g/l sulfiittia.