



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen



F10000939728

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

93972

C (45) Patentti myönnetty

Patent meddelat 26 06 1995

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 22B 3/00 // C 22B 30:00

(21) Patentihakemus - Patentansökning	911998
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	25.04.91
(24) Alkuperäisyys - Löpdrag	19.10.89
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	25.04.91
(44) Nähtävääksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.03.95
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	PCT/EP89/01250
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
28.10.88 DE 3836731 P	

(71) Hakija - Sökande

**1. Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf-Holthausen,
BRD, (DE)**

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Kehl, Ralf, Bockumerstrasse 192, 4000 Düsseldorf, BRD, (DE)
2. Schwab, Werner, Backstrasse 76, 4018 Langenfeld, BRD, (DE)
3. Sudderth, Robert Brantley, 6715 Calle Padre Felipe, Tucson, Ariz. 85718, USA, (US)
4. Kordosky, Gary Alan, 5345 West Camino Del Desierto, Tucson, Ariz. 85705, USA, (US)

(74) Asianimes - Ombud: Leitzinger Oy

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä häiritsevien aineiden erottamiseksi arvometallielektrolyyttiliuoksista
Förfarande för avlägsning av störande ämnen från ädelmetallelektrolyttlösningar

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää häiritsevien aineiden, jotka valitaan arseenista, antimonista, vismutista ja/tai raudasta, erottamiseksi arvometallielektrolyyttiliuoksista liuotinuutolla sekä senjälkeiseksi mainittujen häiritsevien aineiden talteenottamiseksi, jolloin menetelmän mukaan vesipohjaiseen mineraalihappo-arvometallielektrolyyttiliuokseen lisätään niukasti vesiliukoista orgaanista liuotinta, joka sisältää yhtä tai useampaa hydroksaamihappoa, minkä jälkeen näitä kahta faasia sekoitetaan voimakkaasti keskenään, orgaanisesta faasista saostetaan arseeni, antimoni ja vismutti sulfidisaostuksella, sulfidit erotetaan ja uutettu rauta uutetaan sitten takaisin vesifaasiin vesiliukoista rautakompleksinmuodostajaa käyttäen ja otetaan talteen, jolle menetelmälle on tunnusomais-ta, että ennen sulfidisaostusta orgaanista faasia uutetaan takaisin veteen riittävän mittaisen kontaktiajan, vesifaasiin takaisin uutettu arseeni ja/tai

antimoni mahdollisesti saostetaan pelkistävästi sinänsä tunnetulla tavalla ja jatkotyöstetään sivutuotteina.

Uppfinningen avser ett förfarande för avskiljning av störande ämnen i form av arsenik, antimon, vismut och/eller järn, från elektrolytlösningar av värdefull metall genom extraktion med lösningsmedel och därpå följande tillvaratagning av nämnda störande ämnen, varvid i förfarandet en vattenbaserad mineralsyralösning av de värdefulla metallektrolyterna tillsättes i ett i vatten obetydligt lösligt organiskt lösningsmedel, som innehåller en eller flera hydroxamsyror och de två faserna blandas intensivt med varandra. Arseniken, antimonet och vismuten utfälles från den organiska fasen i form av sulfider, sulfiderna separeras och det extraherade järnet tillsammans med en vattenlöslig komplexbildare för järn extraheras sedan på nytt till en vattenfas och tillvaratages. Det kännetecknande för förfarandet är, att den organiska fasen före sulfidutfällningen extraheras på nytt till vatten under tillräckligt lång kontaktid, att den i vattenfas på nytt extraherade arseniken och/eller antimonet eventuellt utfälles reduktivt på i och för sig känt sätt och behandlas vidare som en bi-produkt.

Menetelmä häiritsevien aineiden erottamiseksi arvometallielektrolyyttiliuoksista

Keksintö koskee aiempaa parempaa menetelmää häiritsevien aineiden, jotka valitaan arseenista, antimonista, vismutista ja/tai raudasta, erottamiseksi arvometallielektrolyyttiliuoksista uuttamalla nestefaasista, minkä jälkeen häiritsevät aineet otetaan talteen jälleenkäyttöä silmällä pitäen.

10

"Arvometalleilla" tarkoitetaan tässä sekä seuraavassa selitysosuudessa ja patenttivaatimuksissa niitä metallialkuaineita, jotka saadaan luontaisista lähteistään, erityisesti malmeistaan, teollisilla menetelmillä ja joita käytetään

15

metalleina, mahdollisesti lejeerinkeinä muiden metallien kanssa. Arvometallien talteenotossa on pyrometallurgisten menetelmien ohella hydrometallurgisilla menetelmillä suuri rooli. Usein malmien sisältämät metallit tai metallisuolat liuotetaan tai uutetaan vesisysteemeillä ja arvometalli otetaan elektrolyyttisesti talteen tällaisista metallisuolaliuoksista. Tällaisten vesiliuosten elektrolyysin tehokkuutta heikentää kuitenkin voimakkaasti se, että useimmat arvometallit ovat malmeissa muiden metallien yhteydessä. Elektrolyyttiliuokset arvometallitalteenottoon sisältävät

20

tämän vuoksi lähes aina enemmän tai vähemmän runsaita määriä häiritseviä aineita, jotka haittaavat arvometallien elektrolyyttistä talteenottoa tai jotka erottuvat häiritsevinä epäpuhtauksina yhdessä arvometallin kanssa. Elektrolyyttisesti erotettujen arvometallien puhtausasteen kohottamiseksi on tämän vuoksi toivottavaa erottaa mahdollisuuksien mukaan kaikki häiritsevät aineet arvometallielektrolyyttiliuoksista.

25

30

Esimerkiksi metalleja kupari, sinkki, koboltti tai nikkeli voidaan ottaa talteen elektrolyyttisesti. Näitä metalleja sisältäviä malmeja liottamalla saadut vesiliuokset sisältävät kuitenkin tavallisesti enemmän tai vähemmän runsaita

35

määriä häiritseviä aineita. Tyydyttäviä menetelmiä tällaisten häiritsevien aineiden erottamiseksi ja mahdollisesti myös talteensaamiseksi ei etsitä vain sitä varten, että tällöin erotettujen arvometallien laatua ja saantoa voidaan
5 parantaa, vaan myös siksi, että häiritsevien aineiden talteenotto ja uudelleenkierrätys on mielekästä taloudellisesti ja ekologisesti.

Puhdaskuparin talteenotolle pyrometallurgisesti raffinoimalla on esimerkiksi tunnusomaista kaksi toisistaan erillisesti suoritettavaa menetelmävaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa, sulametallurgisessa raffinoinnissa, sulatteesta erotetaan kuparimalmien sulatuksessa saatu, suhteellisen epäpuhtas raakakupari ("anodiuuni"). Seuraavassa raffinointielektrolyysissä häiritsevät aineet erotetaan ja niitä
15 erottuu osittain anodilietteeseen, kun taas erittäin hyvin sähköä johtava ns. "elektrolyyttikupari" (aina 99,99 % kuparia, Cu) erottuu katodille. Sitten näin valmistettuja puhdaskuparikatodiblokkeja voidaan edelleen työstää plastisesti muotoilemalla (mm. valssaus, vetäminen, puristus).
20

Lukuisista häiriötekijöistä kupariraffinointielektrolyysissä tärkeä on ennen muuta menetelmäsuorituksen aikana kasvava määrä arseenia, antimonia, vismuttia ja rautaa elektrolyyttiliuoksissa. Mainitut häiritsevät aineet rikastuvat erityisesti silloin kasvavalla nopeudella voimakkaisiin rikkihappoelektrolyysiliuoksiin, kun - kuten kasvavassa määrin tapahtuu - liuotetaan tällaisia häiritseviä aineita runsaasti sisältäviä raakamalmeja ja jatkotyöstetään niitä
25 myöhemmissä raffinointimenettelyissä. Tästä seurauksena on otettava huomioon myös kasvaneet pitoisuudet häiritseviä aineita arseenia, antimonia, vismuttia ja rautaa kupariraffinointielektrolyysiliuoksissa. Häiritsevien aineiden rikastuminen ei ainoastaan huononna katodille erottuneen
30 kuparin laatua - joka sisältää kasvavia määriä arseeni-, antimoni- ja vismuttiepäpuhtauksia - vaan pienentää niin ikään (potentiaalieron $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ kautta) virtasaantoa,

jolloin menetelmän energiakustannukset kohoavat. Alan teknisen tason puitteissa tunnetaan lukuisia menetelmiä, joissa arseeni, harvoissa tapauksissa myös antimoni, voidaan syrjäyttää erotusliuoksista. Yhteistä kaikille näille menetelmille on, että saavutettaessa häiritsevien aineiden kriittiset pitoisuudet elektrolyyttiliuoksissa, erityisesti saavutettaessa raja-arvo 10 g/litra arseenia, osavirta elektrolyyttiliuoksesta vedetään raffinointiastioista sivuun, minkä jälkeen suoritetaan ns. "kuparintalteenotto-elektrolyysi". Tällöin ei ainoastaan eroteta liuoksesta elektrolyyttisesti jäljelle jäänyt kupari, vaan samalla ("vapautusyksiköissä") edellä mainitut häiritsevät tekijät poistetaan. Näin saatu suhteellisen epäpuhtas kupari on ennen edelleenkäyttöään sulatettava vielä kerran, jolloin sen puhtausaste saadaan nostetuksi toivotulle tasolle. Kun mainitut aineet on erotettu, voimakkaassa rikkihappoliuoksessa on edelleen enää suhteellisen korkeita määriä nikke-
liä, joka erotetaan haihduttamalla nikkelifosfaattina ja joille suoritetaan rauta-, arseeni- ja mahdollisesti myös antimoniepäpuhtauksien poistamiseksi vielä yksi puhdistus. Jäljelle jäävä konsentroitunut jäterikkihappo uudelleenkierrätetään valtaosin takaisin menetelmään.

Arseenin erottamiseksi kupariraffinointielektrolyyteistä julkaisussa DE-OS 26 03 874 kuvataan menetelmä, jossa vesipohjainen elektrolyyttiliuos saatetaan kosketuksiin tributyylifosfaattia sisältävän orgaanisen faasin kanssa, jolloin tällä tavalla liuoksen sisältämä arseeni uutetaan orgaaniseen faasiin. Julkaisun US-PS 4 115 512 mukaisessa menetelmässä käytetään niin ikään orgaanista, tributyylifosfaattia kvaternaarisiin ammoniumyhdisteisiin sekoitettuna sisältävää liuosta uuttavana aineena. Tributyylifosfaattia sekä fosfonihapon, fosfonihapokkeen, fosfiinihapon ja fosfiinihapokkeen orgaanisia estereitä käytetään uuttajina yhdessä orgaanisten liuottimien kanssa julkaisujen DE-OS 26 14 341 ja 26 15 638 mukaisissa menetelmissä arseenin tai antimonin erottamiseksi kuparielektrolyyttiliuoksista.

Samoin fosfo-orgaanisilla yhdisteillä, esimerkiksi trioktyylifosfinoksidilla (TOPO), orgaanisissa liuottimissa kuten kerosenissa kupariraffinointielektrolyyteistä erotetaan arseeni julkaisun EP-A-0 106 118 mukaisessa menetelmässä.

Julkaisussa DE-OS 34 23 713 julkistetaan toinen menetelmä arseenin poistamiseksi rikkihappopitoisista kuparielektrolyyteistä, jolloin tässä uuttajina käytetään alifaattisia alkoholeja, joissa on 6 - 13 hiiliatomia, edullisesti 2-etyyli-1-heksanolia, orgaanisessa faasissa. Valtaosa arseenista, joskaan ei arseenia kokonaisuudessaan, saadaan poistetuksi elektrolyyttiliuoksesta kuuden (6) uuttosyklin puitteissa.

Kaikilla mainituilla menetelmillä on kuitenkin seuraavat huonot puolet: jotta päästäisiin häiritsevien aineiden tehokkaaseen uuttoon elektrolyyttiliuoksista, reagensseja on käytettävä konsentroidussa muodossa. Tämä ilmenee selvästi esimerkiksi julkaisusta DE-OS 26 15 638 (patenttiväätimus 4 selitysosuuden sivun 4, toiseksi viimeinen kappale, yhteydessä). Lisäksi useimmat menetelmät edellyttävät hapon korkeaa pitoisuutta uuttoliuoksissa, jolloin happo rikastuu käytännössä, kun haihdutuksessa elektrolyyttien H_2SO_4 -pitoisuus kohoaa 100 - 250 g:sta/litra noin 500 g:aan/litra. Näin korkeissa rikkihappopitoisuuksissa fosfo-orgaaniset yhdisteet eivät uuta liuoksista ainoastaan häiritseviä aineita, vaan niin ikään huomattava määrä rikkihappoa siirtyy orgaaniseen faasiin. Tämän johdosta mukaan on liitettävä useampia pesuvaiheita, joissa uutetuksi tullut rikkihappo on otettava talteen ja uudelleenkierrätettävä menetelmään. Lisäksi fosfo-orgaaniset uuttajat (etenkin TBP) eivät ole näin korkeissa happovoimakkuuksissa riittävän stabiileja, jolloin niiden teho laskee. Edelleen kaikissa mainituissa menetelmissä on orgaanisen faasin erotuksen epäorgaanisesta faasista parantamiseksi uuttavaan aineeseen lisättävä ns. modifioijaa, useimmiten isodekanolia, joka

joissakin olosuhteissa voi edelleen nopeuttaa uuttavan aineen hajoamista.

Lisäksi kaikki menetelmät osoittavat heikkouksia varsinaiseen uuttomenettelyyn liittyvässä häiritsevien aineiden takaisinuutossa orgaanisesta faasista. Täten julkaisujen DE-OS 26 14 341 ja 26 15 638 mukaisesti arseeni erotetaan vesipohjaisilla alkaliliuoksilla orgaanisesta faasista. Tällöin arseeni kuitenkin saadaan hapetusasteissa (3) ja (5). Jotta lopputuotteena voitaisiin saada toivomusten mukaisesti yhdistettä As_2O_3 , on 5-arvoista arseenia edelleen pelkistettävä joko ennen takaisinuuttoa tai sen aikana, mikä tavallisesti tapahtuu käyttämällä SO_2 :ta. Tämä edellyttää edelleen uutta menetelmävaihetta lisälaitteineen ja -kemikaaleineen. Julkaisun EP-A-0 106 118 mukaan arseenin takaisinuutossa käytetään kloorivetyhappoa ja muita vesipohjaisia mineraalihappoja. Vain kontrolloimalla tiukasti kloridipitoisuutta takaisinuutossa saadaan estetyksi Cl-ionien joutuminen raffinointielektrolyytteihin, mikä häiritsee kupariraffinointia epätoivottavalla tavalla. Lisäksi käytännössä mutkikkaat, monivaiheiset kierrätysysteemit ovat välttämättömiä.

Häiritsevien aineiden erotukseen kuparielektrolyyttiliuoksista liittyvistä vaikeuksista esimerkkeinä mainitut koskevat vastaavasti myös häiritsevien aineiden muodostamia epäpuhtauksia muiden arvometallien, kuten esim. sinkin tai nikkelin, vesipohjaisissa elektrolyyttiliuoksissa. Yksittäistapauksissa etualalla voi olla jonkin tietyn häiritsevän aineen tai ryhmän tämänkaltaisia aineita erottaminen.

Ensimmäistä askelta tähän suuntaan kuvataan DE-patenttijulkaisussa P 37 25 611.4. Tämä koskee menetelmää arseenin, antimonin, vismutin ja raudan yhteiseksi erottamiseksi toistensa ohessa arvometallielektrolyyttiliuoksista käyttämällä liuotinuuttoa ja sen jälkeistä mainittujen häiritsevien aineiden talteenottoa, jolloin menetelmälle on tunnus-

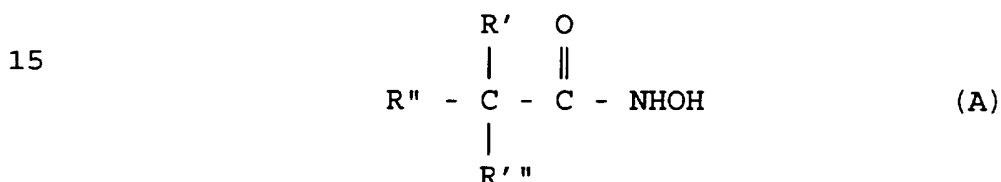
omaista, että vesipohjaisiin mineraalihappoelektrolyytti-
liuoksiin lisätään niukasti vesiliukoista orgaanista liuo-
tinta, joka sisältää yhtä tai useampaa hydroksaamihappoa,
minkä jälkeen saatuja kahta faasia sekoitetaan voimakkaasti
5 keskenään, orgaanisesta faasista saostetaan sulfidisaostuk-
sella häiritsevät aineet arseeni, antimoni ja vismutti,
sulfidit erotetaan, minkä jälkeen orgaanisessa faasissa
edelleen oleva rauta uutetaan takaisin vesifaasiin vesi-
liukoista rautakompleksinmuodostajaa käyttäen ja otetaan
10 talteen.

Tässä alan teknisen tason mukaisessa menetelmässä häiritse-
vien aineiden takaisinuuhto tapahtuu sulfidisaostamalla
varatusta orgaanisesta faasista, jolloin häiritsevät metal-
15 lit saadaan sulfidisuodatuskakuina. Tämä suodatuskaku
koostuu yleensä koostumusosista arseenisulfidi, antimoni-
sulfidi ja vismuttisulfidi, jotka taloudellista edelleen-
käyttöä silmällä pitäen on tunnettuun tapaan ensin työlääs-
ti erotettava ja jatkotyöstettävä.

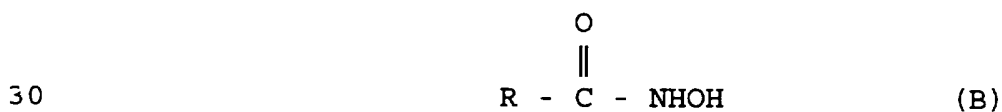
20 Esillä olevan keksinnön tehtävä on täten alan edellä kuvat-
tu tekninen taso huomioon ottaen antaa käyttöön menetelmä
häiritsevien aineiden erottamiseksi arvometallielektrolyyt-
tiliuoksista ja näiden häiritsevien aineiden sittemmin
25 tapahtuvaksi talteenottamiseksi jälleenkäyttöä varten,
jolloin menetelmällä on mahdollista erottaa neljä (4)
häiritsevää ainetta arseeni (As), antimoni (Sb), vismutti
(Bi) ja/tai rauta (Fe), erityisesti kuitenkin pääainesosa
arseeni, ja jolloin menetelmässä käytetään aiempaa vähäi-
30 sempiä määriä saostusainetta rikkivetyä. Tämän lisäksi
keksinnön mukaisilla menetelmätoimenpiteillä voidaan erot-
taa selektiivisesti yksittäisiä häiritseviä ioneja, arsee-
ni-ionien kohdalla niinikään selektiivisesti As(3)-ionit
tai As(5)-ionit. Lopuksi tällä selektiivisellä häiritsevien
35 aineiden erotuksella häiritsevien aineiden ionit voidaan
saostaa helposti jatkotyöstettävässä muodossa.

Totesimme yllättäen, että voidaan saada häiritsevän aineen arseeni ja/tai antimoni selektiivinen takaisinuutto orgaanisesta faasista käyttämällä vettä, jos tietyt menetelmäparametrit, kuten lämpötila, viipymäaika, tilavuussuhde
 5 orgaanisen faasin ja vesifaasin välillä ja pH-arvo, pidetään tarkalleen vakioina.

Menetelmät metalli-ionien selektiiviseksi uuttamiseksi vesiliuoksista käyttäen johonkin orgaaniseen liuottimeen .
 10 liuotettua hydroksaamihappoa ovat alan teknisen tason puitteissa tuttuja. Julkaisussa DE-PS 22 10 106 hydroksaamihapolla, jonka yleinen kaava on (A):



20 jossa jäännökset R ovat alkyylijäännöksiä, uutetaan siirtymämetalleja osittain radioaktiivisista vesiliuoksista, jotka on saatu työstölaitteista. Julkaisun US-PS 3 464 784 mukaan uutetaan vesipohjaisista, 4-arvoista vanadiinia sisältävistä liuoksista vanadiiniä käyttäen orgaanisiin
 25 liuottimiin liukoisia hydroksaamihappoja, joiden yleinen kaava on (B):

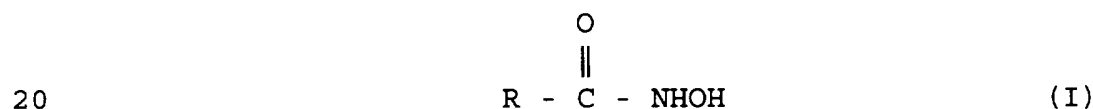


jossa R voi olla alkyyli-, sykloalkyyli- tai aryylijäännös, jossa on 7 - 44 hiiliatomia, edullisesti ns. "neo-alkyylijäännös", ja joissa on karbonyyliryhmän viereinen kvaternaarinen hiiliatomi. Julkaisussa J.Chem.Research (S) 1982
 35 90 ff kuvataan lisäksi siirtymämetallien liuotinuuttoa yleisen kaavan (B) mukaisilla ns. Versatohydroksaamihapoilla, joissa jäännökset R ovat 10 - 15 hiiliatomia sisältäviä

alkyylijäännöksiä. Erilaisten metalli-isotooppien liuotinuuttoa vesiliuoksista, jotka on saatu radioaktiivisia jätöksiä käsittelevistä työstölaitteista, trialkyyliasethydroksaamihappoja käyttäen kuvataan julkaisussa "Reprints of the ISEC '86", 11.-16.09.1986, Muenchen, ss. 355 - 362.

Keksintö koskee menetelmää arseenista, antimonista, vismutista ja/tai raudasta valittujen alkuaineiden erottamiseksi arvometallielektrolyyttiliuoksista liuotinuutolla ja sen jälkeiseksi mainittujen häiritsevien aineiden talteenottamiseksi, jolloin menetelmän mukaan:

- vesipohjaisiin mineraalihappo-arvometallielektrolyyttiliuoksiin lisätään niukasti vesiliukoista orgaanista liuotinta, joka sisältää yhtä tai useampaa hydroksaamihappoa, jonka yleinen kaava on (I):



jossa R on suoraketjuinen tai haarautunut, tyydyttynyt tai tyydyttymätön alkyylijäännös, jossa on 6 - 22 hiiliatomia, sykloalkyylijäännös tai aryylijäännös, jossa on korkeintaan 19 hiiliatomia;

- vesifaasia ja orgaanista faasia sekoitetaan voimakkaasti keskenään riittävän mittaisen kontaktiajan;
- faasit erotetaan ja orgaaninen faasi otetaan käsiteltäväksi;
- orgaaniseen faasiin lisätään sulfidointiainetta;
- arseenin, antimonin ja vismutin sulfidisakat erotetaan orgaanisesta faasista sinänsä tunnetulla tavalla;
- tähän lisätään sitten mahdollisesti vesiliukoista rautakompleksinmuodostajaa tai tällaisen kompleksinmuodostajan vesiliuosta;
- muodostunut rautakompleksi uutetaan takaisin veteen; ja

- jäljelle jäänyttä orgaanista faasia jatkotyöstetään ja/tai "terästetään" sinänsä tunnetulla tavalla ja se uudelleenkierrätetään;

jolloin menetelmälle on tunnusomaista, että orgaanisen

- 5 faasin erotuksen, vaihe c), jälkeen ennen sulfidisaostusta, vaihe d), tai tämän jälkeen:

- i) häiritsevät aineet sisältävää orgaanista faasia uute-
taan takaisin päin veteen riittävän mittaisen kontak-
tiajan;

- 10 k) takaisin vesifaasiin uutettu häiritsevä metalli mah-
dollisesti saostetaan pelkistävästi sinänsä tunnetulla
tavalla ja sitä jatkotyöstetään sivutuotteena;

jolloin rautakompleksinmuodostaja lisätään, vaihe f), joko
liittyen sulfidisakan erotukseen, vaihe e), tai sulfidoin-
15 tiaineen lisäyksen, vaihe d), yhteydessä tai ennen tämän
lisäystä.

Keksinnön mukainen menetelmä kuuluu otsikon ns. "liuotinuuo-
tot" piiriin. Näillä tarkoitetaan tavallisesti sellaisia
20 menetelmiä, joissa kaksi nestemäistä, enemmän tai vähemmän
toisiinsa ei-sekoittuvaa tai toisiinsa ei-liukoista faasia
saatetaan likeiseen kosketukseen keskenään, jolloin tapah-
tuu yhden tai useamman rakenneosan siirtyminen yhdestä
faasista toiseen. Tavallisesti tällöin muodostuu erilaisis-
25 ta ulkoisista parametreista riippuvainen tasapaino. Tällai-
sia parametreja kuvataan seuraavaksi yksittäisille menetel-
mävaiheille.

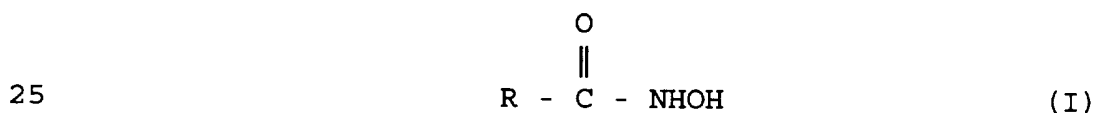
"Häiritsevilla aineilla" tarkoitetaan seuraavassa selitys-
30 osuudessa sekä myös patenttivaatimuksissa alkuaineita

arseeni, antimoni, vismutti ja rauta, joita on liuenneina
- käytetyistä raaka-aineista ja käytetyistä sulatusmenetel-
mistä riippuen - enemmän tai vähemmän runsaita, mutta joka
tapauksessa häiritseviä - pitoisuuksia elektrolyyttiliuok-
35 sissa, erityisesti kupariraffinointielektrolyysin elektro-
lyyttiliuoksissa, jotka voidaan keksinnön mukaan vapauttaa
näistä aineista. Tällöin kyseessä voi olla yksi tai useampi

mainittu aine, jonka hapetusaste voi vaihdella. Täten esimerkiksi häiritsevän aineen arseeni hapetusaste voi olla tämän kaltaisissa vesiliuoksissa 3 tai 5.

- 5 Edullisesti keksinnön mukaan edellä mainitut häiritsevät aineet erotetaan vesiliuoksista, jotka ovat peräisin menetelmästä kuparin raffinoimiseksi elektrolyyttisesti, jolloin alkuainearseeni on yleensä tämän häiritsevien aineiden seoksen pääainesosa. Keksinnön mukainen menetelmä ei kuitenkaan rajoitu häiritsevien aineiden erottamiseen tällaisista liuoksista. On niinikään mahdollista erottaa yksi tai useampi mainituista häiritsevistä aineista tai ne kaikki neljä kuparia, sinkkiä, nikkeliä tai muita arvometalleja sisältävistä vesiliuoksista, jotka ovat peräisin muista
10 lähteistä tai syntyvät muissa menetelmissä.
15

Keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa vesipohjaisiin mineraalihappo-arvometallielektrolyyttiliuoksiin lisätään niukasti vesiliukoista orgaanista liuotinta tai
20 uuttavaa ainetta, joka sisältää yhtä tai useampaa hydrok-
saamihappoa, jonka yleinen kaava on (I):



jossa R on suoraketjuinen tai haarautunut, tyydyttynyt tai tyydyttymätön alkyylijäännös, jossa on 6 - 22 hiiliatomia, tai sykloalkyylijäännös tai aryylijäännös, jossa on korkeintaan 19 hiiliatomia. Inertteinä orgaanisina liuottimina, jotka sekoittuvat tai liukenevat niukasti veteen, tulevat kyseeseen esim. seuraavat yhdisteet: alifaattiset, sykloalifaattiset tai aromaattiset hiilivedyt tai niiden seokset, joiden kiehumapiste on korkea, klooratut hiilivedyt, ketonit tai eetterit, joiden kiehumapiste on korkea, tai
35 myös tämän kaltaisten yhdisteiden seokset. Kuten alan teknisen tason puitteissa tiedetään, edullisesti niukasti

vesiliukoisina tai niukasti veteen sekoittuvina orgaanisina liuottimina käytetään kerosenia tai sen seoksia.

Orgaanisen liuottimen hydrofobinen luonne määrää myös
5 laajalti ottaen tähän liuottimeen tai uuttavaan aineeseen
sisältyvien uuttajien luonteen. Tällaisena toimii yleisen
kaavan (I) mukainen hydroksaamihappo tai useampien tällais-
ten yleisen kaavan (I) mukaisten hydroksaamihappojen seos.
Jäännös R edellä mainitussa yleisessä kaavassa voi merkitä
10 suoraketjuista alkyylijäännöstä ryhmästä heksyyli, heptyy-
li, oktyyli, nonyyli, dekyyli, undekyyli, dodekyyli, tride-
kyyli, tetradekyyli, pentadekyyli, heksadekyyli, heptade-
kyyli, oktadekyyli, nonadekyyli, eikosyyli, uneikosyyli tai
dokosyyli. On kuitenkin niinkään mahdollista, että R edellä
15 mainitussa yleisessä kaavassa (I) merkitsee mainittujen
suoraketjuisten alkyylijäännösten isomeereja, joiden ketju
on haarautunut. Vastaavasti tyydyttyneiden alkyylijäännös-
ten tilalla voi olla myös tyydyttymättömiä alkyylijäännök-
siä, jotka samoin voivat olla suoraketjuisia tai haarautu-
20 neita.

Edullisesti uuttajina käytetään yleisen kaavan (I) mukaisia
hydroksaamihappoja, joissa R merkitsee haarautuneita, tyy-
dyttyneitä alkyylijäännöksiä, joissa on 6 - 22 hiiliatomia,
25 edullisesti haarautuneita, tyydyttyneitä alkyylijäännöksiä,
....: joissa on 7 - 19 hiiliatomia.

Edellä esitetyn vaatimuksen johdosta, jonka mukaan uuttaja-
na käytetyn yhden tai useamman hydroksaamihapon on liuetta-
30 va mahdollisimman hyvin orgaaniseen liuottimeen ja osoitet-
tava tässä liuottimessa tarvittavaa stabiilisuutta, käyte-
tään erityisen edullisesti yhtä tai useampaa yleisen kaavan
(I) mukaista hydroksaamihappoa, jossa R merkitsee neo-al-
kyylijäännöstä, jonka yleinen kaava on (II):
35



5

jossa hiiliatomien jäännöksissä R^1 , R^2 ja R^3 summa on
 6 - 18. Tässä tulevat kyseeseen lukuisat erilaiset isomee-
 10 riset jäännökset ryhmästä neo-heptyyli, neo-oktyyli, neo-
 nonyyli, neodekyyli, neo-undekyyli, neo-dodekyyli, neo-tri-
 dekyyli, neotetradekyyli, neo-pentadekyyli, neo-heksadekyy-
 li, neo-heptadekyyli, neo-oktadekyyli ja neo-nonadekyyli.
 Jäännöksien R^1 , R^2 ja R^3 yksittäisillä merkityksillä on
 15 tässä yhteydessä vähäinen merkitys, kunhan kussakin maini-
 tussa jäännöksessä on ainakin 1 hiiliatomi. Tämän kaltaiset
 neo-alkyylijäännökset takaavat uuttajana käytettyjen ylei-
 sen kaavan (I) mukaisten hydroksaamihappojen optimaalisen
 liukoisuuden orgaaniseen liuottimeen ja stabiilisuuden
 20 siinä.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käyttökelpoiset yleisen
 kaavan (I) mukaiset hydroksaamihapot voidaan yleensä ottaen
 valmistaa alan teknisen tason mukaisilla menetelmillä.
 25 Täten esimerkiksi julkaisun DE-PS 22 10 106 mukaan vastaava
 karboksyylihappo voidaan muuttaa reaktiossa SOCl_2 -ylimäärän
 kanssa vastaavaksi happokloridiksi, joka sitten muutetaan
 yleisen kaavan (I) mukaiseksi hydroksaamihapoksi hydroksyy-
 liamiinia käyttäen. Vastaavasti on niinkään mahdollista
 30 (vrt. J.Chem.Res. (S) 1982 90) suorittaa karboksyylihapon
 konversio ja saadun tuotteen konversio hydroksyyliamiinilla
 vastaavaksi yleisen kaavan (I) mukaiseksi hydroksaamihapok-
 si. Voidaan kuitenkin käyttää muitakin alan teknisen tason
 puitteissa tuttuja menetelmiä tämän kaltaisten yhdisteiden
 35 (I) valmistamiseksi.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä arseenin, antimonin, vis-
 mutin ja raudan erottamiseksi arvometallielektrolyyttiliu-

oksista ovat osoittautuneet arvokkaiksi erityisesti sellaiset yleisen kaavan (I) mukaiset hydroksaamihapot, joissa R merkitsee sellaisia yleisen kaavan (I) mukaisia neo-alkyylijäännöksiä, joissa jäännöksiä R^1 , R^2 ja R^3 hiiliatomien summa on 8 tai 7 - 17. Tällaiset hydroksaamihapot (I) valmistetaan edellä mainitulla menetelmällä tuotteista, joita on saatavana kauppanimellä Versatic-hapot^R valmistajalta Shell Chemical Co. Ne sisältävät yhdessä tapauksessa yleisen kaavan (I) mukaisessa molekyylissä R:llä merkityssä kohdassa yleisen kaavan (II) mukaisen neo-alkyylijäännöksen, jossa jäännöksiä R^1 , R^2 ja R^3 hiiliatomien summa on 8, ja toisessa tapauksessa sellaisia yhdisteitä (I), joissa jäännös R merkitsee yleisen kaavan (II) mukaisia neo-alkyylijäännöksiä, joissa jäännöksiä R^1 , R^2 ja R^3 hiiliatomien summa on 7 - 17. Tällaiset tuotteet edustavat teknistä hydroksaamihapposeosta, jossa happojen ketjupituudet vaihtelevat. Ne mahdollistavat käytön uuttoreagenssina, jonka ominaisuudet haluttuun käyttöön ovat optimaaliset, jolloin ne eivät siis ainoastaan ole orgaaniseen faasiin erittäin hyvin liukoisia ja siinä stabiileja, vaan jolloin ne niin ikään voidaan optimaalisesti reversiibelisti kuormittaa edellä mainituilla häiritsevillä aineilla. Lisäksi tämän kaltaiset hydroksaamihapot ovat mainitun kaltaisissa arvo-metallielektrolyyttiliuoksissa tavanomaisilla pH-arvoilla erittäin stabiileja, eivätkä ne uuta sen paremmin huoneenlämpötilassa kuin korkeammissa lämpötiloissakaan vapaita mineraalihappoja, erityisesti kuparielektrolyyttiliuoksista rikkihappoa. Lisäksi tämän kaltaisia hydroksaamihappoja sisältävien orgaanisten faasien viskositeetti on sellaisella alueella, että seuraavaksi suoritettavaksi mainitun sekoitusmenettelyn jälkeen optimaalinen faasierotus on mahdollinen. Ongelmat orgaanisen faasin erotuksessa vesifaasista vältetään täten.

Keksinnön mukaisen menetelmän toisena (2.) vaiheena vesifaasia ja orgaanista faasia sekoitetaan keskenään voimakkaasti riittävän pitkän kontaktiajan. Näiden kahden faasin

kontaktiaika on yksi niistä parametreista, joista uutettu häiritsevien aineiden määrä, erityisesti uutettu arseenimäärä, on riippuvainen. Sidotussa reagenssipitoisuudessa, jota esitetään jäljempänä yksityiskohtaisesti, lyhyellä kontaktiajalla (3 - 5 min) uutetaan käytännöllisesti katsoen valtaosa häiritsevistä aineista antimoni, vismutti ja rauta. Orgaaniseen faasiin siirtyneen arseenin määrä on kuitenkin huomattavasti alhaisempi. Tämän asiaintilan selittää se seikka, että tyypilliset elektrolyyttiliuokset, erityisesti kupariraffinointimenettelyssä esiintyvät, joiden koostumus vaihtelee kulloinkin kupariraaka-anodien valmistuksen ja laadun mukaan, sisältävät vain suhteellisen pieniä määriä antimonin, vismuttia ja rautaa (noin 0,1 - 0,6 g/litra), jolloin kuitenkin arseenimäärät ovat huomattavasti korkeampia (noin 8 - yli 20 g/litra). Jos määrä on uutta mahdollisimman paljon arseenia, mihin pyritään, on kontaktiaikaa vastaavasti pidennettävä ja/tai uuttajan pitoisuutta orgaanisessa faasissa vastaavasti nostettava. Yleisen kaavan (I) mukaisten hydroksaamihappojen maksimaalisen kuormituskyvyn hyödyntämiseksi vesifaasia ja orgaanista faasia sekoitetaan keskenään voimakkaasti edullisesti 1 - 60 min ajan, erityisen edullisesti 10 - 20 min ajan. Tässä ajassa myös valtaosa kuparielektrolyyttiliuoksien sisältämästä arseenista on siirtynyt orgaaniseen faasiin.

....:

Häiritsevien aineiden uuttomäärän toinen tärkeä parametri on yleisen kaavan (I) mukaisten hydroksaamihappojen tai niiden seosten pitoisuus. Uuttajan määrää orgaanisessa faasissa rajoittaa se, että korkeilla hydroksaamihappojen (I) pitoisuuksilla orgaanisessa faasissa viskositeetti häiritsevien aineiden kuorman kasvaessa kasvaa niin voimakkaasti, että jatkuvatoimisessa operoinnissa ei voida enää saada kyseessä olevien kahden faasin tehokasta sekoittumista. Lisäksi, kuten edellä kuvattiin, orgaanisen faasin erotus vesifaasista vaikeutuu oleellisesti viskositeetin kasvaessa. Tämän vuoksi keksinnön mukaan edullisesti kek-

sinnön mukaisessa menetelmässä käytetään kerosiin tai sen seoksien kaltaisia orgaanisia liuottimia, jotka sisältävät yhtä tai useampaa yleisen kaavan (I) mukaista hydroksaamihappoa pitoisuuden 0,1 - 2,0 mol/litra orgaanista faasia, edullisesti pitoisuuden 0,5 - 1,0 mol/litra orgaanista faasia.

Lämpötila, jossa kyseiset kaksi faasia saatetaan kosketuksiin keskenään, on tavallisesti 20 - 70°C, edullisesti 30 - 60°C. Menetelmäsuorituksesta poistettujen elektrolyyttiliuosten menetelmäriippuvaiset lämpötilat ovat 50 - 70°C. Jatkuvatoimisessa operoinnissa ei siis enää tarvitse erityisesti lämmittää seoksia sekoittajassa. Mainitulla alueella olevassa lämpötilassa kyseessä olevia kahta faasia sekoitetaan voimakkaasti keskenään. Tämä voi tapahtua esimerkiksi siten, että ne siirretään jatkuvatoimisesti operoiden ns. "sekoittaja-laskeuttajaan", minkä jälkeen niitä sekoitetaan tässä toisiinsa ilmoitetussa lämpötilassa ilmoitetun ajan ja annetaan faasien sitten erottua laskeuttajassa.

Seuraavassa kolmannessa menetelmävaiheessa orgaaninen faasi, joka sisältää yhtä tai useampaa yleisen kaavan (I) mukaista hydroksaamihappoa sekä uutetut häiritsevät aineet arseenin, antimonin, vismutin ja raudan, erotetaan vesifaasista.

Neljännessä menetelmävaiheessa orgaanista, häiritsevät aineet sisältävää faasia uutetaan takaisin päin vedellä riittävän mittaisen kontaktiajan. Jo suorittamalla tämä menetelmävaihe yhden kerran häiritsevä aine arseeni tulee siirretyksi takaisin vesifaasiin. Tässä menetelmäparametrit ovat riippuvaisia orgaanisessa faasissa olevan arseenin laadusta (hapetusaste) ja määrästä. Esimerkiksi arseeni(3)-ionit tulevat takaisin uutetuiksi vesifaasiin suhteellisesti nopeammin kuin As(5)-ionit. Tätä havainnollistetaan jäljempänä esimerkillä.

Kontaktiaika vaikuttaa häiritsevien metallien jakaantumiseen orgaaniseen faasiin ja vesifaasiin. Riittävänä kontaktiaikana on esillä olevan keksinnön puitteissa tarkoituksenmukaiseksi osoittautunut 1 - 20 min, edullisesti 5 10 - 15 min, jonka ajan kyseisiä kahta faasia sekoitetaan keskenään. Lämpötila, jossa näitä kahta faasia tulisi pitää kosketuksissa toisiinsa, on tavallisesti 20 - 80°C, edullisesti 50 - 70°C. Orgaanisen faasin ja siihen lisätyn vesifaasin tilavuussuhde tulisi mahdollisuuksien mukaan säätää 10 siten, että orgaaninen faasi tulee saatetuksi kosketuksiin sellaisen määrän vettä kanssa, että faasierotus takaisinuuton jälkeen on periaatteessa edelleen mahdollista, jotta täten saataisiin mahdollisimman korkean pitoisuuden häiritseviä metalleja sisältävä vesifaasi, jota voidaan jatko- 15 työstää konsentroimatta.

Edullisesti siten 100 tilavuusosaan orgaanista faasia lisätään 5 - 2 000 tilavuusosaa vesifaasia.

20 Säätämällä pH-arvoa heikosti happamasta voimakkaasti happamaan on lopuksi mahdollista siirtää vesifaasiin osa pääainesosana häiritsevistä metallista arseeni, joko spesifisesti tai osa pääainesosasta arseeni yhdessä antimonin kanssa.

25

Kun pH-arvo on 0 - 6, edullisesti 1,5 - 4, saadaan takaisinuotossa lähes yksinomaan arseeni-ioneja sisältävä vesiliuos. Jos kyseessä ovat arseeni(3)-ionit, seuraavaksi voidaan mahdollisen konsentroidinnin jälkeen suorittaa suora 30 saostaminen arseenitrioksidina. Jos taas vesifaasiin on uutettu takaisin päin As(5)-ioneja, ennen saostusta on suoritettava pelkistys.

Kun pH-arvo on 3 - 6, edullisesti 4 - 6, saadaan takaisinuotossa vesifaasiin metalli-ioniseos, joka pääainesosan 35 arseeni ohella sisältää sivuainesosana antimonia.

Viidennessä menetelmävaiheessa vesifaasiin takaisin uutettu häiritsevä metalli mahdollisesti saostetaan pelkistävästi sinänsä tunnetulla tavalla, minkä jälkeen sitä jatkotyöstetään sivutuotteena. Tämä tapahtuu voimakkaasti happamissa

5 vesiliuoksissa, jotka kuten edellä kuvattiin sisältävät arseeni(5)-ioneja, lisäämällä pelkistintä, esimerkiksi rikkidioksidia tai rikkivetyä. Tällöin saatua puhdasta, arseenitrioksidista tai arseenitrisulfidista koostuvaa sakkaa voidaan jatkotyöstää sinänsä tunnetulla tavalla.

10

Kun kyseessä ovat happamat vesiliuokset, jotka pääainesosan arseeni ohella sisältävät sivuainesosana antimonia, on ainesosat ensin erotettava sinänsä tunnetulla tavalla, minkä jälkeen ne jatkotyöstetään arseeni- tai antimoniyh-

15 disteiksi. Alkuaineilla arseeni ja antimoni on erityistä merkitystä silmällä pitäen tiettyjä teknisiä käyttöjä, esimerkiksi elektroniikkateollisuudessa.

20

Keksinnön mukaisen menetelmän kuudentena vaiheena orgaaniseen faasiin lisätään sulfidointiainetta. Tällä menetelmävaiheella on keksinnön mukaisessa menetelmässä merkitystä, koska häiritsevien aineiden uuttaminen arvometallielektrolyyttiliuoksista tapahtuu hyvin korkeissa mineraalihappopitoisuuksissa (esim. 150 - 250 g H_2SO_4 :ää/litra). Häiritse-

25 vien aineiden takaisinuurolle tavallisesti mahdollinen happopitoisuuden kohoaminen vaikuttaa häiritsevien aineiden erottamiseksi tällaisista happamista liuoksista käytännölliseltä. Lisäksi häiritsevien aineiden takaisinuuhto käsittelemällä orgaanista faasia alkalisilla liuoksilla ei ole

30 mahdollista, koska yleisen kaavan (I) mukaiset hydroksaamihapot eivät etenkään voimakkaammin alkalisella alueella ole riittävän stabiileja. Keksinnön mukaisen menetelmän mukaan suoraan kuormitetulle orgaaniselle faasille suoritettu häiritsevien aineiden sulfidisaostus kiertää yksinkertaisella

35 ja yllättävällä tavalla välttämättömyyden uuttaa häiritsevät aineet takaisinpäin orgaanisesta faasista voimakkaasti

happamalla tai voimakkaasti alkalisilla vesiliuoksilla käsittelemällä.

Sulfidointiaineiksi sopivat keksinnön mukaisessa menetelmässä rikkivety- (H_2S -) kaasu ja/tai vedetön natriumsulfidi tai natriumvetysulfidi. Edullisesti käytetään rikkivetyä. Tämä soveltuu saostusvaiheeseen erityisen hyvin, koska se suorittaa samanaikaisesti kaksi funktiota: ensinnäkin H_2S toimii arseenin, antimonin ja vismutin saostusreagenssina orgaanisesta faasista ja toiseksi se regeneroi ("happamien" ominaisuuksiensa ansiosta) yleisen kaavan (I) mukaisen uuttoreagenssin (yhden tai useamman hydroksaamihapon).

Käytettäessä suoraa sulfidisaostusta orgaanisesta faasista rikkivetyä lisäämällä tärkeinä kontrolloivina menetelmäparametreinä mainittakoon rikkivedyn paine, lämpötila saostusmenettelyn aikana sekä reaktioaika. Mainittuja parametreja voidaan vaihdella laajoissa rajoissa. Häiritsevien aineiden sulfidien saostamiseksi on riittävää lisätä stokiometrinen tai lievästi stokiometrisen ylittävä määrä kaasumaista rikkivetyä. Tämä suoritetaan siten, että rikkivetyä johdetaan systeemiin häiritsevien aineiden määristä elektrolyyteissä ennalta laskettu määrä, samalla kun reaktiosysteemiä huuhdotaan inertillä kaasulla, esim. typellä (N_2). On kuitenkin samoin mahdollista säätää H_2S -paine saostusoperaatiossa 0,1 - 50 baariksi, edullisesti 0,5 - 1 baariksi. H_2S -ylipaine edistää etenkin arseenisulfidin saostumista. Käytettäessä lievää ylipainetta (1 - 3 baaria) saostusreaktio voidaan suorittaa sopivassa lasiastiassa; hankalien metalliautoklaavien käyttö ei siis ole tarpeen. Jos sitävastoin halutaan käyttää korkeampia paineita (4 baaria ja yli), joudutaan yleensä käyttämään autoklaavia. Etuna on kuitenkin, ettei erittäin hyvin syöpymistä kestäviä ja siten hinnaltaan kalliimpia autoklaavimateriaaleja (esim. Hasteloyteräksiä) tarvitse käyttää; voidaan käyttää tavanomaisista teräksistä (esimerkiksi V4A-teräksistä) valmistettuja autoklaaveja.

Saostuksen täydellisyyteen vaikuttaa myös toinen menetelmäparametri, nimittäin lämpötila. Korkeammissa reaktiolämpötiloissa, jotka ovat edullisesti 40 - 90°C, erityisen edullisesti 60 - 80°C, päästään häiritsevien aineiden arseenin, antimonin ja vismutin sulfidien täydelliseen saostukseen orgaanisesta faasista.

Kolmannella menetelmäparametrilla, reaktioajalla, on samoin merkitystä saostumisen täydellisyyden kannalta, ja se vastaa oleellisesti orgaanisen faasin viipymäaika reaktioastiassa tähän rikkivetyä johdettaessa. Reaktioaika on asetettava muut mainitut parametrit huomioon ottaen ja se on keksinnön mukaisen menetelmän edullisissa suoritusmuodoissa 1 - 60 min, edullisesti 5 - 20 min.

Vastavuoroisesti toisiinsa vaikuttavat sulfidointireaktioparametrit voidaan määrittää muutamalla yksikertaisella kokeella. Erityisesti on keksinnön mukaisen menetelmän suorituksessa osoittautunut arvokkaaksi reaktion suorittaminen 0,5 baarin H₂S-paineessa, 15 minuutin reaktioaika käyttäen ja kuormitetun orgaanisen faasin rikkivedyn johtamisen aikaisessa lämpötilassa 80°C. Näissä reaktio-olosuhteissa häiritsevät aineet antimoni ja vismutti saostuvat 100-%:isesti ja arseeni valtaosin (80-%:isesti tai yli). Arseenin täydelliseksi saostamiseksi on joko edelleen nostettava painetta yli tämän erityisen edullisen alueen tai sitten käytettävä vastaavasti pitempää reaktioaika.

Johtamalla H₂S:ää orgaaniseen faasiin häiritsevät aineet arseeni, antimoni ja vismutti saostetaan sulfideinaan ja voidaan saostamisen päätyttyä erottaa orgaanisesta faasista sinänsä tunnetuin tavoin 7. menetelmävaiheessa. Tämä tapahtuu tavallisesti siten, että orgaaninen faasi suodatetaan sopivan kokoisen suodattimen läpi tai myös sentrifugoidaan. Kuitenkin mahdollista on myös antaa muodostuneiden arseeni-, antimoni- ja vismuttisulfidisakkojen laskeutua reaktioväliaineessa ja dekantoida sitten orgaanisen faasin

muodostama supernatantti eroon. Se, mikä erotustapa yksittäisessä tapauksessa valitaan, riippuu muodostuneiden sulfidisakkojen koostumuksesta ja muista menetelmäparametreista, eikä sillä ole ratkaisevaa vaikutusta häiritsevien aineiden talteensaannin täydellisyyden kannalta. Saostettujen sulfidien vapauttamiseksi orgaanisten ainesosien jäämistä ne on mahdollista pestä millä tahansa halutulla orgaanisella liuottimella, esimerkiksi edellä kuvattua tyyppiä edustavilla hiilivedyillä tai myös muilla, tämän kaltaisiin pesutarkoituksiin soveltuvilla liuottimilla, kuten mm. asetonilla, haihtuvilla estereillä. Näin voidaan saada orgaanisten ainesosien täydellinen erotus suodatuskakuista.

Tässä yhteydessä on alan ammattilaiselle selvää, että menetelmävaiheet takaisinuuhto veteen ja sulfidisaostus voivat myös olla keskenään vaihtoehtoisia.

Edelleen silmällä pitäen seuraavaksi suoritettavaa raudan erottamista orgaanisesta faasista on toivottavaa poistaa mahdollisuuksien mukaan orgaaniseen faasiin liuennut rikkivety kokonaisuudessaan. Tämän vuoksi katsotaan edulliseksi, että sen jälkeen kun saostuneet sulfidit on suodatettu eroon mutta ennen edellä kuvattua pesuvaihetta orgaanisella liuottimella suodatuskakut käsitellään mahdollisesti hapolla, edullisesti mineraalihakolla, kuten rikkihapolla. Edullisesti sulfidisaostuksesta saatua orgaanista faasia huuhdotaan perusteellisesti inertillä kaasulla puhaltamalla tätä faasiin. Tällöin lienneet tai liialliset H_2S -jäämät poistetaan täydellisesti. Käsittely voi tapahtua myös saatamalla suodatuskakku kosketuksiin mineraalihapon kanssa erillisessä suljetussa astiassa samalla voimakkaasti sekoittaen. Tämä pesuvaihe voidaan tehdä jatkuvatoimiseksi, jolloin käytetty mineraalihappo voidaan johtaa kiertoön ja käyttää seuraavien erien puhdistusvaiheeseen.

35

Kuten vasta edellä mainittiin, yhden tai useamman hydrok-saamihapon (I) vaikutuksesta arvometallielektrolyyttiliuok-

sesta orgaaniseen faasiin siirtynyt rauta ei saostu edellä tarkemmin määritellyissä olosuhteissa. Rautaa ei ole suurinta osaa menettämättä mahdollista uuttaa takaisin käsittelemällä orgaanista faasia emäksisillä vesiliuoksilla

5 uuttajan (hydroksaamihappojen) alhaisen stabiilisuuden johdosta.

Jos rauta halutaan erottaa orgaanisesta faasista, suoritetaan tämä keksinnön mukaan 8. menetelmävaiheena siten, että

10 orgaaniseen faasiin lisätään muiden häiritsevien aineiden erotuksen sulfideinaan ja rikkivety-ylimäärän poiston jälkeen vesiliukoista rautakompleksinmuodostajaa suoraan tai tämän kaltaisen kompleksinmuodostajan vesiliuosta. Vesiliukoisina rautakompleksinmuodostajina ovat edullisia yhdisteet ryhmästä kloorivety, oksaalihappo tai fosfo-orgaaniset

15 hapot, erityisesti hydroksietaanidifosfonihappo (HEDP), eli sellaiset kompleksinmuodostajat, joiden affiniteetti raudan suhteen tiedetään korkeaksi. Näistä erityisen edullisia ovat oksaalihappo ja kloorivety.

20

Raudan erotus epäorgaanisena kloorikompleksina tai oksaalaattina tai fosfonaattina on kuten muutkin vaiheet riippuvainen kompleksinmuodostajan pitoisuudesta orgaanisessa faasissa tai - lisättäessä kompleksinmuodostajan vesiliuoksia - vesifaasissa, orgaanisen faasin käsittelyajasta

25 kompleksinmuodostajalla tai sen vesiliuoksella sekä reaktiolämpötilasta; kuten jo edellä mainittiin, mainituilla menetelmäparametreilla ovat myös keskinäinen vastavuoroinen riippuvuussuhde. Käytäntö on osoittanut, että vesiliukoisen rautakompleksinmuodostajan pitoisuus orgaanisessa faasissa tai vesifaasissa voi olla hyödyllisesti

30 0,1 - 2 moolia kompleksinmuodostajaa litraa kohden, edullisesti 0,5 - 1 moolia kompleksinmuodostajaa litraa kohden. Operoitaessa rautakompleksointivaihetta jatkuvatoimisesti, edullisesti sekoittaja-laskeuttajassa, ovat tällaisilla kompleksinmuodostajapitoisuuksilla 1 - 20 minuutin kontaktiajat, edullisesti yli 5 - 15 minuutin, välttämät-

35

tömiä. Nämä käsittelyajat koskevat kompleksointivaiheen suoritusta huoneenlämpötilassa ja niitä voidaan vastaavasti laskea, jos lämpötilaa kohotetaan. Erityisen edullisesti orgaanista faasia käsitellään 1 moolilla oksaalihappoa tai HEDP:tä litraa orgaanista faasia tai vesifaasia kohden 5 15 minuutin kontaktiajan sekoittajalaskeuttajassa. Tällaisella käsittelytavalla voidaan orgaanisessa faasissa, joka on käynyt läpi sulfidisaostusvaiheen ja sisältää sen jälkeen vielä 0,6 g rautaa/litra, rautapitoisuus laskea aina 10 0,07 g:aan/litra, eli lähes yhteen kymmenesosaan.

Jos kompleksinmuodostaja lisätään suoraan orgaaniseen faasiin, edellä kuvatulla tavalla muodostettu rautakompleksi uutetaan orgaanisesta faasista takaisin veteen sinänsä 15 tunnetulla tavalla 9. menetelmävaiheena. Tässä tarkoituksessa orgaaninen faasi saatetaan likeiseen kosketukseen riittävän määrän vettä kanssa, jolloin rautakompleksin hyvän vesiliukoisuuden ansiosta havaitaan sen täydellinen siirtyminen vesifaasiin. Jos on lisätty vesipohjaisia kompleksinmuodostajaliuoksia, nämä sisältävät perusteellisen 20 sekoituksen orgaaniseen faasiin ja sitten suoritettun erotuksen siitä jälkeen lähes kaiken elektrolyyttiliuoksista uutetuksi tulleen raudan. Tästä vesifaasista rauta voidaan haluttaessa sinänsä tunnetuilla menetelmillä ottaa talteen.

25 Käytettäessä kloorivetyä vesiliukoisena rautakompleksinmuodostajana orgaanisen faasin sisältämä rauta muutetaan kokonaisuudessaan epäorgaaniseksi kloorikompleksiksi. Jotta orgaaninen faasi ja sen sisältämät hydroksaamihapot 30 voitaisiin uudelleenkierrättää ja saattaa siten valmiiksi uutta uuttosykliä varten, orgaanisesta faasista on pitkälti, ellei täysin, poistettava kloorivety tai vapaat kloridi-ionit. Siinä tarkoituksessa sitten, kun orgaaniseen faasiin liuennut rauta on muutettu anioniseen kompleksimuotoon lisäämällä riittävä määrä kloorivetyä, orgaanista 35 faasia uutetaan toistamiseen sekundaarisella amiinilla nestemäisenä ioninvaihtajana, esimerkiksi kauppanimellä

- "Amberlite^R LA2" saatavana olevalla ioninvaihtajalla. Tällä tavalla uutettu rauta voidaan sitten uuttaa jälleen takaisin veteen. Sen jälkeen orgaaninen faasi pestään vedellä puhtaaksi klorideista, jotta siitä ja sen sisältämistä
- 5 hydroksaamihapoista saadaan käyttökelpoisia uuteen käyttöön uuttokierrossa. 1 - 2 vesipesuvaihetta saavat orgaanisen faasin kloridipitoisuuden laskemaan alle 50 miljoonaosaan; jos faasiin johdetun kloorivedyn käyttöä kontrolloidaan, jopa alle 30 miljoonaosaan. Edullisesti orgaanisen faasin
- 10 kloridipitoisuus lasketaan alhaiseen miljoonaosalukuun. Saatavaa, yhtä tai useampaa hydroksaamihappoa sisältävää orgaanista faasia voidaan sitten välittömästi käyttää uudelleen häiritsevien aineiden uutossa.
- 15 Rauta voidaan saostaa kaasumaista kloorivetyä lisäämisen ohella myös siten, että orgaanista faasia käsitellään nestemäisellä kloorivetyhapolla (suolahapolla), jolloin käytännössä arvokkaaksi on osoittautunut 1 - 12 M kloorivetyhapon, edullisesti 3 - 8 M kloorivetyhapon, käyttö. Kaiken
- 20 kaikkiaan on kloorivedyn pitoisuuden osalta varmistettava, että vesiliukoiseksi kompleksinmuodostajiksi katsottavien kloridi-ionien määrä on edellä ilmoitetulla alueella, eli 0,1 - 2 moolia kompleksinmuodostajaa litraa orgaanista faasia kohden. Tällöin varmistetaan, että kaikki rauta tulee
- 25 muutetuksi epäorgaaniseksi kloorikompleksiksi. Tämä erotetaan sitten vesilisäyksen jälkeen vesipohjaisessa epäorgaanisessa faasissa orgaanisesta faasista ja se sisältää kaiken aiemmin orgaaniseen faasiin uutetuksi tulleen raudan.
- 30 Myös tässä tapauksessa osoittautuu erittäin edulliseksi, etteivät yleisen kaavan (I) mukaiset hydroksaamihapot uuta merkittäviä määriä vapaata suolahappoa (samoin kuin edellä ilmoitettiin rikkihapolle). Lisäksi uutettaessa rautaa
- 35 takaisin päin kloorikompleksin muodossa ei muodostu huonosti veteen liukenevia kloridisuoloja, jotka eivät sitten olisi poistettavissa käsittelemällä orgaanista faasia vedellä.

- Periaatteessa menetelmävaihe, jossa rauta kompleksoidaan, on myös yhdistettävissä vaiheeseen, jossa häiritsevät aineet arseeni, antimoni ja vismutti saostetaan sulfideina niillä kuormitetusta orgaanisesta faasista. Tällöin vastaa-
- 5 vat takaisinuuttoaineet on sijoitettava yhdessä orgaanisen faasin kanssa saostusastiaan, joka siihen johdettavan rikkivedyn korkeilla paineilla voi olla myös autoklaavi. Alkuaineiden arseeni, antimoni ja vismutti saostusreaktiosujuu silloin aivan samoin, kuin kuvattiin edellä erilliselle erotukselle. Alkuaineet arseeni, antimoni ja vismutti
- 10 saostetaan niukkaliukoisina sulfideina, jolloin rauta tässä tapauksessa siirtyy samanaikaisesti kulloinkin käytettyyn takaisinuuttoaineeseen (vesipohjainen kompleksimuodostusfaasi). Käytettäessä kloorivetyä takaisinuuttoväliaineena
- 15 on kuitenkin silloin verrattuna edellä kuvattuun rautakompleksien erilliseen jatkotyöstöön syöpymistä sietävien autoklaavimateriaalien käyttö välttämätöntä, koska kloorivety syövyttää huomommin syöpymistä sietäviä teräksiä.
- 20 Vastaavalla tavalla menetelmävaihe, jossa rautaa uutetaan takaisin päin, voidaan myös yhdistää sulfidisaostukseen. Jos esimerkiksi kloorivedyn vesiliuosta käytetään rautakompleksimuodostajana, sisältää tällöin takaisin uutettu rautafaasi lisäksi vielä antimoniam ja edelleen myös pieniä
- 25 määriä arseenia. Tämä merkitsee, että saadusta vesipohjaisesta kloridifaasista ei rautaa voida ilman muuta, eli erottamatta antimoniam ja arseenia, uuttaa takaisin päin. Tästä syystä ensin kuvattu menettelytapa, eli suoritusjärjestys sulfidisaostus/sulfidien erotus/seuraava tai saman-
- 30 aikainen raudan uutto ja/tai raudan takaisin uutto, on edullinen.
- Keksinnön mukaisen menetelmän viimeisessä vaiheessa mainittujen häiritsevien aineiden erotuksesta jäljelle jäävää
- 35 vesifaasia jatkotyöstetään sinänsä tunnetulla tavalla. Tämä voi kuparielektrolyyttiliuoksia jatkotyöstettäessä koostua esim. siitä, että - riippuen kuparin sulatuksessa käyte-

tyistä malmeista - vielä muita häiritseviä aineita, esimerkiksi nikkeli, poistetaan. Lisäksi tässä kohdin on tarkoin pidettävä huolta siitä, että saatu orgaaninen faasi oleellisesti koostuu vain käytetyistä liuottimista tai uuttavista aineista ja uuttajista, eli yhdestä tai useammasta edellä mainitusta hydroksaamihaposta, jonka yleinen kaava on (I). Tällainen orgaaninen faasi soveltuu sitten välittömästi sellaisenaan uudelleenkäytettäväksi uuttokierrossa. Mahdollisesti sitä voidaan "terästää" tarvittavilla määrillä uuttajaa, eli yhtä tai useampaa edellä mainittua yleisen kaavan (I) mukaista hydroksaamihappoa, minkä jälkeen se sitten uudelleenkierrätetään välittömästi uuttomenettelyyn. Mainittu menetelmävaihe voidaan suorittaa jatkuvatoimisesti siten, että jatkuvasti määrätty määrä kuparinraffinointielektrolyyttiliuosta poistetaan elektrolyysilaitteistosta ja sille suoritetaan edellä kuvatut menetelmäosavaiheet. On kuitenkin samoin mahdollista työskennellä epäjatkuvalta tavalla ja poistaa kuparinraffinointielektrolyysiliuosmäärät pieninä osamäärinä ja kerätä häiritsevillä aineilla kuormitettua orgaanista faasia tankkiin. Kerätyillä kuormitetun orgaanisen faasin osamäärillä suoritetaan sitten yhdessä edellä kuvatut saostus- ja takaisinuuuttovaiheet.

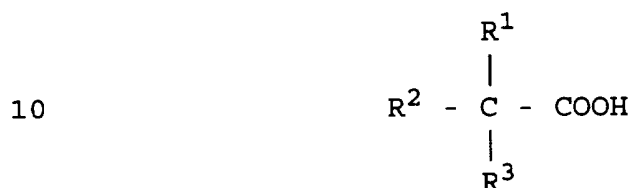
Keksintöä havainnollistetaan lähemmin seuraavalla esimerkillä:

Esimerkki 1

Keksinnön mukaisella menetelmällä häiritsevät aineet voidaan uuttaa tavanomaisesta elektrolyyttiliuoksesta (joka on otettu kuparinraffinointielektrolyysistä) jatkuvatoimisesti sekoittajalaskeuttajassa. Riippuen käytetyn elektrolyyttiliuoksen koostumuksesta (yksiköissä g/litra: 12,0 As; 0,030 Bi; 0,52 Sb; 0,30 Fe; 45 Cu; 10 Ni; ja 160 H₂SO₄) ja edellä menetelmäosavaiheiden yhteydessä kuvatuista oleellisista parametreista tarvitaan vain yksi yksivaiheinen uutto.

Orgaanisena liuottimena tai uuttavana aineena käytettiin markkinoilla kauppanimellä "Escaid^R 100" saatavana olevaa kerosenia valmistajalta Esso.

- 5 Käytetty hydroksaamihappo valmistettiin karboksyylihappojen seoksesta, joiden kaava oli:



- 15 joissa hiiliatomien substituentteissa R^1 , R^2 ja R^3 summa oli 7 - 17 (kauppanimi "Versatic^R 1019" valmistajalta Shell).
Uuttajan pitoisuus orgaanisessa faasissa oli 0,5 mol/litra.

- Orgaanisesta faasista todettiin seuraavat häiritsevien metallien pitoisuudet (yksiköissä g/litra): 6,5 As;
20 0,52 Sb; 0,03 Bi; ja 0,30 Fe.

- Yksivaiheisessa ravistuskokeessa (O/A-suhde 1:1) suoritettiin mainittujen neljän häiritsevän aineen As, Sb, Bi ja Fe takaisinuuhto taulukossa 1 mainituilla eri lämpötiloilla,
25 viipymäajoilla ja pH-arvoilla.

- ...: Kaksi ensin mainittua ainetta siirtyivät orgaanisen faasin erotuksen vesipohjaisesta elektrolyyttifaasista jälkeen uuttamalla orgaanista faasia takaisin päin vesifaasilla
30 osittain vesifaasiin, jolloin voimakkaasti happamassa ympäristössä (pH 1,9 - 4,0) uutetaan takaisin päin aina
45 paino-% pääasiallisesta häiritsevästä aineesta arseeni ja emäksellä heikosti happamaksi säädettyssä ympäristössä (pH 4 - 6) osan pääasiallisesta häiritsevästä aineesta
35 arseeni ohella aina 37 paino-% antimonina. Yksivaiheisen ravistelukokeen lämpötilasta, viipymäajasta ja pH-arvosta riippuvaiset tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon 1.

...:

T a u l u k k o 1

5	Lämpöt. (°C)	Viipymäaika (min.)	pH (mitattuna takaisinuuton jälkeen)	Takaisinuutto-%			
				As	Sb	Bi	Fe
	20	60	2,3	10	3	0	0
	60	10	-	12	2	0	0
	60	20	-	25	0	0	0
10	60	30	-	27	0	0	0
	60	60	2,0	32	3	0	0
	80	5	2,0	23	4	0	0
	80	10	1,9	35	3	0	0
	80	20	1,9	40	3	0	0
15	80	30	1,9	40	3	0	0

säädettyinä NaOH:lla

	80	10	3,0	43	5	0	0
20	80	10	4,0	45	32	0	0
	80	10	5,0	36	32	0	0
	80	10	6,0	21	37	0	0

25 Esimerkki 2

Esimerkin 1 mukaista tavanomaista elektrolyyttiliuosta, jossa oli häiritsevinä aineina arseenia, antimonia, vismuttia ja rautaa, uutettiin sitten 0,5 M hydroksaamihapolla, joka käsitti Versatic^R 1019 -tuotetta Escaid^R 100 -tuotteessa edellä kuvatun mukaisesti. Sen jälkeen uutosta saadulla orgaanisella faasilla suoritettiin samalla tilavuudella puhdasta vettä 80°C:n lämpötilassa monivaiheinen takaisinuutto yhden vaiheen kestäessä kulloinkin 15 minuuttia, jolloin saatiin taulukossa 2 esitetyt tulokset.

Taulukko 2

Vaihe	pH (takaisinuuton jälkeen)	Takaisinuutto-%			
		As	Sb	Bi	Fe
1	1,9	35	2	0	0
5 2	2,0	49	2	0	0
3	2,1	60	6	0	0
4	2,4	63	6	0	0
5	2,6	66	4	0	0

10 Esimerkki 3

Esimerkin 1 mukaista tavanomaista elektrolyyttiliuosta uutettiin ensin 0,5 M hydroksaamihapolla, jona toimi Versatic^R 1019-tuote Escaid^R-tuotteessa edellä kuvatun mukaisesti. Sitten muodostettiin uuttamalla takaisin päin veteen 80°C:ssa viipymääjan ollessa kulloinkin 15 minuuttia vaihtelevia orgaanisen faasin ja vesifaasin välisiä tilavuussuhteita käyttäen takaisinuuttoisotermejä. Tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon 3.

20

T a u l u k k o 3

O/A- suhde	Pitoisuus orgaanisessa faasissa (g/litra)				Pitoisuus vesifaasissa (g/litra)			
	As	Sb	Bi	Fe	As	Sb	Bi	Fe
25 1:5	3,1	0,51	0,029	0,30	≤0,2	0,0077	<0,002	<0,001
1:3	3,5	0,51	0,029	0,31	0,7	0,017	<0,002	<0,001
1:1	4,1	0,52	0,030	0,31	3,0	0,109	<0,002	<0,001
3:1	4,9	0,51	0,030	0,30	6,0	0,033	<0,002	<0,001
5:1	5,4	0,52	0,030	0,30	7,9	0,058	<0,002	<0,001
30 10:1	5,6	0,51	0,030	0,30	12,0	0,087	<0,002	<0,001
20:1	5,9	0,51	0,030	0,30	18,0	0,1880	<0,002	<0,001

Esimerkki 4

35 Esimerkin 1 mukaista, häiritsevillä aineilla kuormitettua orgaanista faasia uutettiin takaisin veteen, minkä jälkeen sille suoritettiin sulfidisaostus rikkivedyllä.

a) Kuormitettu orgaaninen faasi:

Uuttajan pitoisuus oli 0,5 mol/litra.

Sb: 0,3 g/litra

Bi: 0,1 g/litra

5 As: 7,3 g/litra.

b) Takaisinuutto veteen:

10 1 100 ml tätä edellä mainittua kuormitettua orgaanista faasia sekoitettiin 1 100 ml:n tislattua vettä kanssa 15 minuutin ajan 60°C:ssa (O/A-suhde 1:1; yksivaiheinen menettelytapa). Faasierotuksen jälkeen molemmat faasit analysoitiin.

Orgaaninen faasi:

15 Sb: 0,3 g/litra

Bi: 0,1 g/litra

As: 5,0 g/litra

Vesifaasi:

-

-

As: 2,3 g/litra

Vesifaasin pH oli 1,9.

20

c) Sulfidisaostus rikkivedyllä:

Takaisinuutosta veteen saatu orgaaninen faasi sijoitettiin suljettuun astiaan. Inerttinä kaasuna käytettiin typpeä. Reaktio-olosuhteet olivat:

25

Lämpötila 60°C; H₂S-paine 0,5 baaria; reaktioaika 5 minuuttia; voimakas sekoitus kaasun johtamisen aikana. Tämän jälkeen vielä liunneen H₂S:n poistamiseksi huuhdottiin noin 30 minuutin ajan typellä.

30

Pitoisuudet orgaanisessa faasissa sulfidisaostuksen jälkeen:

Sb: 0,04 g/litra

Bi: < 0,1 g/litra

35

As: 4,5 g/litra.

Käyttämällä pitempää reaktioaikaa (15 minuuttia) tai samaa reaktioaikaa mutta korkeampaa lämpötilaa (80°C) voitiin arseeni poistaa orgaanisesta faasista aina 1,5 g:aan/litra asti. Tämä jäämämäärä voidaan halutta-

5 essa saostaa täydellisesti käyttämällä korkeampaa painetta, kuten julkaisussa DE-P 37 25 611.4 kuvataan.

Esimerkki 5

10 Seuraavat kokeet havainnollistavat edullista As(3)-takaisinuuttoa verrattuna As(5)-takaisinuuttoon vedellä.

Uuttajana käytettiin 0,5 M hydroksaamihappoliuosta esimerkiksi 1 kuvatun mukaisesti. Vesipohjaisena elektrolyyttiliuoksena oli synteettinen H_3AsO_4 -liuos, liuotettuna rikkihappoon (150 g/litra H_2SO_4). As(5)-määrä vastasi pitoisuutta 10 g/litra. Kuormituksen jälkeen (O/A-suhde 1:1; 60 minuuttia huoneenlämpötilassa) saatiin orgaaninen faasi,

15 jossa oli 6,8 g/litra As(5):tä.

20 Seuraavat takaisinuuttokokeet suoritettiin O/A-suhteella 1:1 60°C:ssa sekoitusta käyttäen (yksivaiheinen menettely).

Tulokset:

25

Kesto (min)	As(5)-pitoisuus org. faasissa (g/litra)	As(5):n takaisin- uutto-%	
10	5,8	15	
30	5,1	25	
30	60	5,1	25

Tilannetta As(3):n takaisinuutossa veteen tutkittiin verrattuna tähän.

35 Kuormitettu orgaaninen faasi (uuttaja kuten edellä):
6,4 g/litra As(3):ea.

Vesipohjaisena elektrolyyttiliuoksena oli As_2O_3 -liuos rik-
kihapossa (150 g/litra). $\text{As}(3)$ -määrä vastasi tässäkin
pitoisuutta 10 g/litra.

- 5 Takaisinuuttokokeet suoritettiin samoissa olosuhteissa kuin
edellä kuvattiin.

Tulokset:

10	Kesto (min)	$\text{As}(3)$ -pitoisuus org. faasissa (g/litra)	$\text{As}(3)$:n takaisin- uutto-%
	10	3,6	44
	30	3,5	45
	60	3,5	45

15

Kokeet osoittavat, että $\text{As}(3)$ voidaan uuttaa takaisin jo
10 minuutissa suurelta osin (%). $\text{As}(5)$:kin tulee tosin
samoin takaisin uutetuksi, mutta tähän tarvitaan pitempiä
kontaktiaikoja.

20

Tämä käyttäytyminen tulee samoin selväksi kummallakin
takaisinuuttoisotermillä $\text{As}(3)$:lla tai $\text{As}(5)$:llä kuormite-
tusta orgaanisesta faasista, kuten kuvataan esimerkeissä 6
ja 7.

25

...:

Esimerkki 6:

$\text{As}(3)$:n takaisinuuttoisotermit

30

Koeolosuhteet: kuten edeltävien kokeiden yhteydessä on
kuvattu.

...:

Kuormitettu orgaaninen faasi: 6,4 g/litra $\text{As}(3)$:ea synteet-
tisestä liuoksesta. Takaisinuutto-olosuhteet: 10 min; 60°C ;
tislattu vesi; vaihtelevia O/A-suhteita.

35

...:

Tulokset:

	ml		As(3)-pitoisuus	
	O:A	O:A	O-faasi	A-faasi
5	5:1	50:10	5,3	6,9
	3:1	30:10	4,7	5,6
	2:1	20:10	4,1	4,8
	1:1	20:20	3,6	3,1
10	1:2	10:20	2,5	2,3
	1:3	10:30	2,2	2,1
	1:5	10:50	1,6	1,0
	1:10	10:100	1,2	0,57

15 Esimerkki 7:As(5):n takaisinuuttoisotermi

Koeolosuhteet: kuten edellä on kuvattu.

- 20 Kuormitettu orgaaninen faasi: 6,8 g/litra As(5):tä synteettisestä liuoksesta. Takaisinuutto-olosuhteet: kts. edellä.

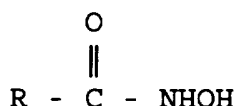
Tulokset:

	ml		As(5)-pitoisuus	
	O:A	O:A	O-faasi	A-faasi
25	5:1	50:10	6,5	2,1
	3:1	30:10	6,3	1,6
	2:1	20:10	5,9	1,7
30	1:1	20:20	5,8	1,0
	1:2	10:20	5,8	0,57
	1:3	10:30	5,4	0,61
	1:5	10:50	5,4	0,32
	1:10	10:100	4,7	0,20

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä alkuaineiden, jotka valitaan arseenista, anti-
 monista, vismutista ja/tai raudasta, erottamiseksi arvome-
 tallielektrolyyttiliuoksista liuotinuutolla ja sen jälkei-
 seksi mainittujen häiritsevien aineiden talteenottamiseksi,
 jossa

a) vesipohjaisiin mineraalihappo-arvometallielektrolyyt-
 tiliuoksiin lisätään niukasti vesiliukoista orgaanista
 liuotinta, joka sisältää yhtä tai useampaa hydroksaa-
 mihappoa, jonka yleinen kaava on (I):



jossa R on suoraketjuinen tai haarautunut, tyydyttynyt
 tai tyydyttymätön alkyylijäännös, jossa on 6 - 22 hiili-
 atomia, sykloalkyylijäännös tai aryylijäännös, jossa
 on korkeintaan 19 hiiliatomia;

- b) vesifaasia ja orgaanista faasia sekoitetaan voimak-
 kaasti keskenään riittävän mittaisen kontaktiajan;
 c) faasit erotetaan ja orgaaninen faasi otetaan käsitel-
 täväksi;
 d) orgaaniseen faasiin lisätään sulfidointiainetta;
 e) arseenin, antimonin ja vismutin sulfidisakat erotetaan
 orgaanisesta faasista sinänsä tunnetulla tavalla;
 f) orgaaniseen faasiin lisätään mahdollisesti vesi-
 liukoista rautakompleksinmuodostajaa tai tällaisen
 kompleksinmuodostajan vesiliuosta;
 g) muodostunut rautakompleksi uutetaan takaisin veteen;
 ja
 h) jäljelle jäänyttä orgaanista faasia jatkotyöstetään
 ja/tai "terästetään" sinänsä tunnetulla tavalla ja se
 uudelleenkierrätetään;

joka menetelmä on t u n n e t t u siitä, että orgaanisen
 faasin erotuksen, vaihe c), jälkeen ennen sulfidisaostusta,
 vaihe d), tai tämän jälkeen:

- i) häiritsevät aineet sisältävää orgaanista faasia uute-
taan takaisinpäin veteen riittävän mittaisen kontak-
tiajan;
- 5 k) takaisin vesifaasiin uutettu häiritsevä metalli mah-
dollisesti saostetaan pelkistävästi sinänsä tunnetulla
tavalla ja sitä jatkotyöstetään sivutuotteena;
jolloin rautakompleksinmuodostaja lisätään, vaihe f), joko
liittyen sulfidisakan erotukseen, vaihe e), tai sulfidoin-
tiaineen lisäyksen, vaihe d), yhteydessä tai ennen tämän
10 lisäystä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että orgaanisen faasin takaisinuuhto veteen,
vaihe i), suoritetaan ennen sulfidisaostusta, vaihe d).

15 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että rautakompleksinmuodostajan lisäys, vaihe
f), suoritetaan liittyen sulfidisakan erotukseen orgaani-
sesta faasista, vaihe e).

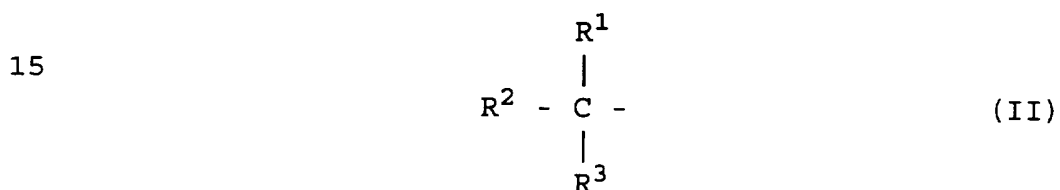
20 4. Patenttivaatimuksien 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että alkuaineet arseeni, antimoni, vis-
mutti ja/tai rauta erotetaan vesipohjaisista mineraalihak-
po-kupari-elektrolyyttiliuoksista.

25 5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että alkuaineet arseeni, antimoni, vismutti
ja/tai rauta erotetaan vesipohjaisista rikkihappo-kuparin-
raffinointielektrolyyttiliuoksista.

30 6. Patenttivaatimuksien 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että inertteinä orgaanisina liuottimina
käytetään hiilivetyjä tai niiden seoksia, kloorattuja
hiilivetyjä, ketoneita tai eettereitä, edullisesti kerosee-
35 nia tai sen seoksia.

7. Patenttivaatimuksien 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että käytetään kerosenia tai sen seok-
sia, jotka sisältävät yhtä tai useampaa hydroksaamihappoa,
jonka yleinen kaava on (I), jossa R merkitsee haarautunei-
5 ta, tyydyttyneitä alkyylijäännöksiä, joissa on 6 - 22 hii-
liatomia, edullisesti 7 - 19 hiiliatomia.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että käytetään kerosenia tai sen seoksia,
10 jotka sisältävät yhtä tai useampaa hydroksaamihappoa, jonka
yleinen kaava on (I), jossa R merkitsee neo-alkyylijäännök-
siä, joiden yleinen kaava on (II):



20 jossa hiiliatomien jäännöksissä R^1 , R^2 ja R^3 summa on
6 - 18.

9. Patenttivaatimuksien 1 - 8 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että käytetään kerosenia tai
25 sen seoksia, jotka sisältävät yhtä tai useampaa yleisen
kaavan (I) mukaista hydroksaamihappoa pitoisuuden
0,1 - 2,0 mol/litra orgaanista faasia, edullisesti pitoi-
suuden 0,5 - 1,0 mol/litra orgaanista faasia.

30 10. Patenttivaatimuksien 1 - 9 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että vesifaasia ja yhtä tai useampaa
hydroksaamihappoa sisältävää orgaanista faasia sekoitetaan
voimakkaasti keskenään 1 - 60 minuutin ajan, edullisesti
10 - 20 minuutin ajan.

35 11. Patenttivaatimuksien 1 - 9 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että vesifaasia ja yhtä tai useampaa
hydroksaamihappoa sisältävää orgaanista faasia sekoitetaan

voimakkaasti keskenään 20 - 70°C:n lämpötilassa, edullisesti 30 - 60°C:n lämpötilassa.

12. Patenttivaatimuksien 1 - 11 mukainen menetelmä, t u -
5 n n e t t u siitä, että orgaanisen faasin takaisinuutto
veteen suoritetaan läsnä olevan arseenin tyypistä ja mää-
rystä riippuen siten, että As(3)-ioneja takaisinuutetaan
suhteessa nopeammin kuin As(5)-ioneja yksivaiheisessa tai
monivaiheisessa takaisinuutossa vesifaasiin, minkä jälkeen
10 mahdollisesti takaisinuutetut As(5)ionit pelkistetään ja
kokonaisarseeni saostetaan As(3)-ioneina.

13. Patenttivaatimuksien 1 - 3 tai patenttivaatimuksen 12
mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaani-
15 sen faasin takaisinuutto veteen suoritetaan sekoittamalla
faaseja voimakkaasti keskenään 1 - 20 minuutin ajan, edul-
lisesti 10 - 15 minuutin ajan.

14. Patenttivaatimuksien 1 - 3 tai patenttivaatimuksen 12
20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaani-
sen faasin takaisinuutto veteen suoritetaan sekoittamalla
faaseja voimakkaasti keskenään 20 - 80°C:n lämpötilassa,
edullisesti 50 - 70°C:n lämpötilassa.

25 15. Patenttivaatimuksien 1 - 3 tai patenttivaatimuksen
12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
orgaanisen faasin takaisinuutto veteen suoritetaan siten,
että 100 tilavuusosaan orgaanista faasia lisätään
5 - 2 000 tilavuusosaa vettä.

30 16. Patenttivaatimuksien 1 - 3 tai patenttivaatimuksen
12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
orgaanisen faasin takaisinuutto veteen suoritetaan pH-
arvossa 0 - 6, edullisesti 1,5 - 4, jolloin tällä tavalla
35 siirretään selektiivisesti osa arseenista vesifaasiin,
jolloin As(3)-ionien kyseessä ollen muodostuu arseenin
happoja tai arseenitrioksidia.

17. Patenttivaatimuksien 1 - 3 tai patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaanisen faasin takaisinuutto veteen suoritetaan pH-arvossa 3 - 6,0, edullisesti 4 - 6, ja tällä tavalla siirretään pääainesosan arseeni ohella vesifaasiin sivuainesosa antimoni.

18. Patenttivaatimuksien 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfidointiaineena käytetään rikkivetyä (H_2S), vedetöntä natriumsulfidia (Na_2S) tai natriumvetysulfidia ($NaHS$), edullisesti rikkivetyä.

19. Patenttivaatimuksien 1 - 3 tai patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rikkivetyä johdetaan reaktiosysteemiin stokiometrinen määrä tai lievästi stokiometrisen ylittävä määrä, minkä jälkeen reaktiosysteemi huuhdotaan inertillä kaasulla.

20. Patenttivaatimuksien 1 - 3 tai patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfidointi suoritetaan 0,1 - 50 baarin rikkivetyaineessa, edullisesti 0,5 - 1 baarin paineessa.

21. Patenttivaatimuksien 1 - 3 tai patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfidointi suoritetaan 40 - 90°C:n lämpötilassa, edullisesti 60 - 80°C:n lämpötilassa.

22. Patenttivaatimuksien 1 - 3 tai patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfidointi suoritetaan käyttäen 1 - 60 minuutin, edullisesti 5 - 20 minuutin, reaktioaikaa.

23. Patenttivaatimuksien 1 - 3 ja 18 - 22 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulfidisaostuksesta saadusta orgaanisesta faasista poistetaan täysin liiallinen

ja/tai liuennut rikkivety puhaltamalla siihen inerttiä kaasua tai huuhtomalla se inertillä kaasulla.

24. Patenttivaatimuksien 1 - 3 ja 18 - 22 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että saostetut sulfidit suodatetaan eroon orgaanisesta faasista ja suodatuskakku pestään mahdollisesti mineraalilihapolla ja sen jälkeen orgaanisella liuottimella.

25. Patenttivaatimuksien 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoisena rautakompleksinmuodostajana käytetään yhdistettä ryhmästä kloorivety (HCl), oksaalihappo ja hydroksietaanidifosfonihappo.

26. Patenttivaatimuksien 1 - 3 ja patenttivaatimuksen 25 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoista rautakompleksinmuodostajaa lisätään pitoisuus 0,1 - 2 mol/litra, edullisesti pitoisuus 0,5 - 1 mol/litra.

27. Patenttivaatimuksien 1 - 3 ja patenttivaatimuksen 25 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että konversioreaktion vesiliukoisen rautakompleksinmuodostajan kanssa annetaan kestää 1 - 20 minuuttia, edullisesti 5 - 15 minuuttia.

25

28. Patenttivaatimuksien 1 - 3 ja 25 - 27 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytettäessä kloorivetyä tai vesipohjaista suolahappoa vesiliukoisena rautakompleksinmuodostajana rautapitoiseen faasiin lisätään kloorivety- tai suolahappolisäyksen jälkeen nestemäistä ioninvaihtajaa sekundaarisen amiinin muodossa ja näin uutettu rauta uutetaan sitten takaisin veteen.

29. Patenttivaatimuksien 1 - 3 sekä 10, 11 ja 25 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesifaasi ja orgaaninen faasi sekoitetaan sekä konversioreaktio vesi-

...

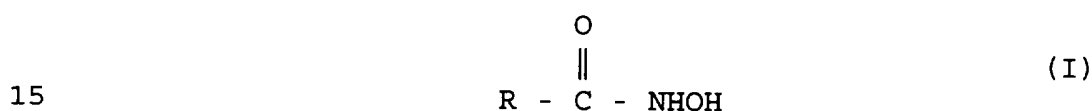
liukoisen rautakompleksinmuodostajan kanssa suoritetaan sekoittajalaskettajassa.

30. Patenttivaatimuksien 1 - 29 mukainen menetelmä,
5 t u n n e t t u siitä, että erotettujen häiritsevien
aineiden jälleenkäytön lisäksi nämä otetaan talteen sulfi-
disakoista tai takaisinuuttoliuoksista sulatusmetallurgi-
silla tai hydrometallurgisilla menetelmillä.

Patentkrav

1. Förfarande för avskiljning av grundämnen, valda av
arsenik, antimon, vismut och/eller järn, från värdemetall-
5 elektrolytlösningar genom lösningsmedelsextraktion och
därpå följande tillvaratagning av nämnda störande ämnen, i
vilket

- a) en vattenbaserad mineralsyralösning av värdemetall-
elektrolyterna tillsättes i ett i vatten svårtlösligt
10 organiskt lösningsmedel, som innehåller en eller flera
hydroxamsyror den allmänna formeln (I):



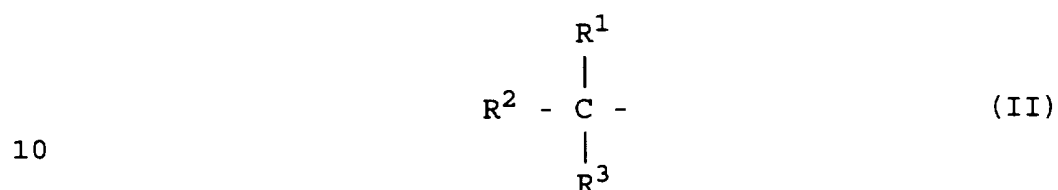
där R är en rakkedjad eller förgrenad, mättad eller
omättad alkylrest med 6 - 22 kolatomer, cykloalkylrest
eller arylrest med högst 19 kolatomer;

- b) vattenfasen och den organiska fasen omblandas kraftigt
under en tillräckligt lång tid av kontakt;
- c) faserna separeras och den organiska fasen tages till
behandling;
- d) i den organiska fasen tillsättes ett sulfideringsme-
25 del;
- e) fällningarna av arsenik-, antimon- och vismutsulfid
avskiljes från den organiska fasen på i och för sig
känt sätt;
- f) i den organiska fasen tillsättes eventuellt en vatten-
30 löslig järnkomplexbildare eller en vattenlösning av en
dylik komplexbildare;
- g) det bildade järnkomplex utextraheras med vatten; och
- h) den återstående organiska fasen upparbetas vidare
och/eller skärpes på i och för sig känt sätt och om-
35 cirkuleras;

k ä n n e t e c k n a t därav, att man efter separation av
den organiska fasen i steget c), före sulfidutfällningen i
steget d), eller därefter;

- i) från den organiska fasen utextraherar i vatten de störande ämnena under en tillräckligt lång tid av kontakt;
- k) att den i vattenfasen upptagna störande metallen eventuellt utfälles på i och för sig känt sätt reduktiv och upparbetas som biprodukt;
- 5 varvid tillsatsen av järnkomplexbildare i steget f) utförs antingen i anslutning till avskiljningen av sulfidfällning i steget e), eller i samband med tillsatsen av sulfinderingsmedel i steget d), eller före tillsatsen av detta.
- 10 2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t därav, att den organiska fasens extraktion med vatten i steget i) utförs före sulfidutfällningen i steget d).
- 15 3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t därav, att tillsatsen av järnkomplexbildare i steget f) utförs i anslutning till avskiljningen av sulfidfällning från den organiska fasen i steget e).
- 20 4. Förfarande enligt patentkravet 1 - 3, k ä n n e - t e c k n a d därav, att grundämnena arsenik, antimon, vismut och/eller järn avskiljes från vattenbaserade mineralsura kopparelektrolytlösningar.
- 25 5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k - n a t därav, att grundämnena arsenik, antimon, vismut och/eller järn avskiljes från vattenbaserade svavelsura kopparraffineringsselektrolytlösningar.
- 30 6. Förfarande enligt patentkravet 1 - 5, k ä n n e - t e c k n a t av användning av kerosin eller blandningar av kerosin med en eller flera hydroxamsyror med de allmänna formeln (I), där R avser förgrenade, mättade alkyrester med 6 - 22 kolatomer, företrädesvis 7 - 19 kolatomer.
- 35

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k -
n a t av användning av kerosin eller blandningar av kero-
sin, vilka innehåller en eller flera hydroxamsyror med den
allmänna formeln (I), där R avser neo-alkylrester med den
5 allmänna formeln (II):



där summan av resterna R^1 , R^2 och R^3 vid kolatomen är
6 - 18.

15

9. Förfarande enligt patentkraven 1 - 8, k ä n n e -
t e c k n a t av användning av kerosin eller blandningar
av kerosin, vilka innehåller en eller flera hydroxamsyror
med del allmänna formeln (I) i en koncentration av
20 0,1 - 2,0 mol/l organisk fas, företrädesvis 0,5 - 1,0 mol/l
organisk fas.

10. Förfarande enligt patentkraven 1 - 9, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att vattenfasen och den en eller
25 flera hydroxamsyror innehållande organiska fasen omblandas
kraftigt under en tid av 1 - 60 min, företrädesvis
10 - 20 min.

11. Förfarande enligt patentkraven 1 - 9, k ä n n e -
30 t e c k n a t därav, att vattenfasen och den en eller
flera hydroxamsyror innehållande organiska fasen omblandas
kraftigt vid en temperatur av 20 - 70°C, företrädesvis
30 - 60°C.

12. Förfarande enligt patentkraven 1 - 11, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att extraktionen en den organiska
fasen med vatten beroende av typen och mängden av den
närvarande arseniken utförs så, att As(3)-joner extraheras

jämförelsevis snabbare än $\text{As}(5)$ -joner till vattenfasen genom en eller flera extraktioner, de eventuellt extrahera $\text{As}(5)$ -jonerna reduceras och den totala mängden arsenik utfälles som $\text{As}(3)$ -joner.

5

13. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3 eller 12, k ä n - n e t e c k n a t därav, att extraktionen av den organiska fasen med vatten utföres under en tid av 1 - 20 min, företrädesvis under 10 - 15 min, genom kraftig omblandning.

10

14. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3 eller 12, k ä n - n e t e c k n a t därav, att extraktionen av den organiska fasen med vatten utföres vid en temperatur av 20 - 80°C, företrädesvis 50 - 70°C, genom kraftig omblandning.

15

15. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3 eller 12, k ä n - n e t e c k n a t därav, att extraktionen av den organiska fasen med vatten utföres så, att i 100 volymdelar organisk fas tillsättes 5 - 2000 volymdelar vatten.

20

16. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3 eller 12, k ä n - n e t e c k n a t därav, att extraktionen av den organiska fasen med vatten utföres vid ett pH-värde i området 0 - 6, företrädesvis 1,5 - 4 och på detta sätt överföres en del av arseniken selektivt till vattenfasen, varvid det i faller $\text{As}(3)$ -joner bildas arseniksyra eller arseniktrioxid.

25

...

17. Förfarande enligt patentkravet 1 - 3 eller 12, k ä n - n e t e c k n a t därav, att extraktionen av den organiska fasen med vatten utföres vid ett pH-värde av 3 - 6, företrädesvis 4 - 6 och på detta sätt överföres till vattenfasen förutom huvudbeståndsdelen arsenik, sidobeståndsdelen antimon.

30

...

35

18. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3, k ä n n e - t e c k n a t därav, att som sulfideringsmedel användes

...

svavelväte (H^2S), vattenfri natriumsulfid (Na^2S) eller natriumvätesulfid ($NaHS$), företrädesvis svavelväte.

19. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3 eller 18, k ä n -
5 n e t e c k n a t därav, att i reaktiossystemet inledes svavelväte i en stokiometrisk mängd eller i en den stokiometriskta mängden något överskridande mängd, och reaktions-systemet då sköljes med en inert gas.

10 20. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3 eller 18, k ä n -
n e t e c k n a d därav, att sulfideringen utförs vid ett svavelvätetryck av 0,1 - 50 bar, företrädesvis 0,5 - 1 bar.

15 21. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3 eller 18, k ä n -
n e t e c k n a d därav, att sulfideringen utförs vid en temperatur av 40 - 90°C, företrädesvis 60 - 80°C.

22. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3 eller 18, k ä n -
n e t e c k n a d därav, att sulfidering utförs under en
20 reaktionstid av 1 - 60 min, företrädesvis 5 - 20 min.

23. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3 och 18 - 22,
k ä n n e t e c k n a d därav, att den efter sulfidfäll-
ningen erhållna organiska fasen fullständigt befrias från
25 överskotts och/eller upplöst svavelväte genom utblåsning
eller spolning med en inert gas.

24. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3 och 18 - 22,
k ä n n e t e c k n a d därav, att de utfällda sulfiderna
30 filtreras från den organiska fasen och filterkakan tvättas
eventuellt med en mineralsyra och därefter med ett orga-
niskt lösningsmedel.

25. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3, k ä n n e -
35 t e c k n a d därav, att som vattenlöslig järnkomplex-
bildare användes en förening från gruppen klorväte (HCl),
oxalsyra och hydroxietandifosfonsyra.

26. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3 och 25, k ä n -
n e t e c k n a d därav, att vattenlöslig järnkomplex-
bildare tillföres i en koncentration av 0,1 - 2 mol/l,
företrädesvis 0,5 - 1 mol/l.

5

27. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3 och 25, k ä n -
n e t e c k n a d därav, att reaktionen med en vattenlös-
lig järnkomplexbildare utföres under en tid sv 1 - 20 min,
företrädesvis 5 - 10 min.

10

28. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3 och 25 - 27,
k ä n n e t e c k n a d därav, att vid användning av klor-
väte eller vattenbaserad saltsyra som vattenlöslig järn-
komplexbildare tillföres i den järnhaltiga fasen efter
15 klorväte- eller saltsyratillsatsen en vätskeformig jon-
bytare i form av en sekundär amin och det så extraherade
järnet extraheras sedan med vatten.

20

29. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3 samt 10, 11 och
25, k ä n n e t e c k n a d därav, att omblandningen av
vattenfasen och den organiska fasen samt reaktionen med en
vattenlöslig järnkomplexbildare utföres i en omrörare-
separator.

25
(5)

30. Förfarande enligt patentkraven 1 - 29, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att förutom återanvändning av de
avskilda störande ämnena återvinns dessa från sulfidut-
fällningarna eller extraktionslösningarna med smältmetall-
urgiska eller hydrometallurgiska metoder.

30