



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

C (45) Patentti julkaisu
Patent meddelat 12 02 1990
(51) Kv.1k.4 - Int.cl.4

C 25C 1/12

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	842702
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	05.07.84
(24) Alkuperäisyys - Löpdrag	05.07.84
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	08.01.85
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.10.89
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
07.07.83 IT 21977/83	

(71) Hakija - Sökande

1. Nuova Samim S.p.A., Via Caldera, 21, I-Milano, Italia, (IT)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Guerriero, Renato, Via Ferraglio 72, I-Mestre, Venice, Italia, (IT)
2. Veronese, Giuseppe, Via Ceoldo 21, I-Padova, Italia, (IT)
3. Baradel, Agostino, Via Ripalta 6/A, I-S. Donato Milanese, Italia, (IT)
4. Rivola, Luigi, Via Moro 21, I-S. Donato Milanese, Italia, (IT)

(74) Asiamies - Ombud: Antti Impola

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä arseenin erottamiseksi arseenia sisältävistä happamista liuoksista
Förfarande för att avskilja arsenik från arsenik innehållande sura lösningar

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

USSR(SU) keksijäntodistus 569259 (C 01 B 27/00),
Patent Abstracts of Japan, vol. 5, nro 194 (C-82), 10. Dec. 1981,
JP A 56-114830

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää arseenin erottamiseksi arseenia ja muita metalleja sisältävistä happamista vesiliuoksista. Menetelmän mukaan hapan vesiliuos saatetaan kosketuksiin veteen sekoittumattoman orgaanisen liuottimen kanssa, joka uuttaa arseenin. Arseeni uutetaan takaisin orgaanisesta liuottimesta toisella liuottimella.

Uppfinningen avser ett förfarande för avskiljande av arsenik från sura vattenhaltiga lösningar innehållande arsenik och andra metaller. Enligt förfarandet bringas den sura vattenhaltiga lösningen i kontakt med ett med vatten oblandbart organiskt lösningsmedel, som extraherar arseniken. Arseniken återextraheras från det organiska lösningsmedlet med tillhjälp av ett annat lösningsmedel.

Menetelmä arseenin erottamiseksi arseenia sisältävistä happamista liuoksista.

Tämä keksintö koskee menetelmää arseenin erottamiseksi arseenia sisältävistä happamista liuoksista.

Erityisesti tämä keksintö koskee menetelmää arseenin erottamiseksi kuparin ja muiden ionien rikkihappoliuoksista.

Lähes kaikki kaupallinen kupari tuotetaan elektrolyyttisesti puhdistamalla raaka-aineesta, joka koostuu 99,5 %:sta kuparia ja joka sisältää arseenia yhdessä muiden muiden vieraitten alkuaineitten kanssa. sellainen raaka-aine (raakakupari), sopivasti sulatettuna ja valettuna levyjen muotoon, muodostaa elektrolyysikennon anodin, katodina voi olla kuparilevy tai kuten uudenaikaisemmissa laitteissa ruostumaton teräs tai titaani.

Elektrolyyttinä on kuparisulfaattiliuos, joka sisältää runsaasti vapaata rikkihappoa.

Sähkövirta aiheuttaa kuparin liukenemisen anodilla, samaan aikaan kuparia saostuu katodilla. Anodin sisältämistä epäpuhtauksista jotkut jäävät liukenematta muodostaen niin kutsutun "anodiliijun", muut (kuparia vähemmän jalot metallit) liukenevat elektrokemiallisesti. Yksi näistä jälkimmäisistä on arseeni, jonka konsentraatio täten kasvaa koko ajan aiheuttaen tarpeen poistaa sitä jatkuvasti, jotta vältettäisiin tuotteen kontaminoituminen. On myös muita metallurgisia ongelmia, joissa arseenikontrolli ja arseenin poistaminen ovat hyvin tärkeitä.

Tällainen ongelma on kuparin talteen otossa elektrolyyttisellä rikkihappoprosessilla, jossa on liukenemattomat anodit ja jota käytetään esimerkiksi

kuparin talteenotossa kuparia sisältävistä vaahdoista, jotka ovat peräisin lyijymetallurgian puhdistusvaiheista.

5 Arseenin (ja muiden epäpuhtauksien) input-output tasapainoa pitää siksi kontrolloida, aieman tekniikan mukaan, jossa elektrolyytissä tapahtui monivaiheisia elektrolyyttisiä erottamisia ja jossa As eliminoitiin As-Cu lejeerinkinä, osa kuparia sisältävästä elektrolyytistä poistettiin
10 ajoittain systeemistä.

Elektrolyysissä, jossa liuoksissa on alhainen kuparipitoisuus ja korkea arseenipitoisuus, on kuitenkin vaara arsiinin esiintymiseen. Arsiini on erittäin myrkyllinen kaasu, joka vaatii näin ollen
15 erityisiä toimenpiteitä ja varotoimia.

Lisäksi lejeeringin myöhempään kierrätykseen liittyy luonteeltaan teknisiä ja taloudellisia ongelmia.

Sen vuoksi on erityisen mielenkiintoista saada
20 käyttökelpoinen yksinkertaisempi menetelmä arseenin selektiiviseksi erottamiseksi kuparia sisältävästä elektrolyytistä tai muista vahvasti happamista liuoksista. Jo nyt tunnetaan menetelmiä, jotka koostuvat arseenin uutosta kuparia sisältävisät elektrolyyteistä
25 sopivilla orgaanisilla liuoksilla, joissa aktiivisena pääkomponenttina on tributyylifosfaatti. tällaisista liuoksista arseeni voidaan uuttaa uudelleen vedellä tai happamilla tai alkaalisilla vesiliuoksilla, ja erottaa se saostamalla sulfidiksi käyttäen rikkive-
30 tyä tai alkaalisia sulfideja tai arseenitrioksidiksi käyttäen rikkidioksidia tai sulfitteja.

Esimerkiksi saksalaisessa patenttihakemuksessa No 2603874 esitetään vaatimukset arseenin erottamiseksi kuparista liuoksissa, jotka on tehty happamiksi
35 rikkihapolla, uuttamalla sitä hiilivetyliuoksilla,

jotka sisältävät 50 - 75% tributyylifosfaattia ja lisäksi 5 % tai vähemmän korkealla kiehuva alkoholia, jonka toiminnaksi kuvataan nimenomaan kolmannen faasin muodostumisen estäminen, kun arseenin konsentraatio kasvaa orgaanisessa faasissa.

Saksalaisessa patenttihakemuksessa No 2615638 esitetään vaatimukset trialkyyli-, triaryyli- ja triaryylialkyylifosfaatin käyttämiseksi, edullisesti tributyylifosfaatin käyttämiseksi laimennettuna hiilivedyllä ja sisältäen pieniä määriä isodekanolia emulsioinhibiittorina.

UK patentissa 1551023 esitetään vaatimukset hiilivetyliuoksen käytölle, liuoksen sisältäessä 40:stä 75 %:iin tributyylifosfaattia ja aina 15 %:iin asti kvaternääristä ammoniumsuolaa, edullisesti metyyli-15 trikapryyliammoniumkloridia (Aliquat 336) tai metyyli-15 tri(C₈-C₁₀)-alkyyliammoniumkloridien seosta (Adogen 464).

Kaikissa mainituissa kolmessa tapauksessa tulee huomata merkittävän suuret tributyylifosfaatin, määrät, 20 trimetyylifosfaatti on erittäin myrkyllinen tuote, ja kolmannessa tapauksessa tulee huomata uuttavan orgaanisen seoksen lisääntynyt myrkyllisyys kvaternäärisen ammoniumsuolan lisäämisen johdosta.

On ollut hämmästyttävää huomata, että on mahdollista 25 erottaa arseeni kuparia sisältävästä elektrolyytistä tai yleensä happamista, muita metallisia ioneita sisältävistä liuoksista yksinkertaisella ja halvalla tavalla, suurella tehokkuudella, välttäen aiemmin mainitut myrkylliset tuotteet, perustuen yksinkertaisesti 30 arseenin uuttoon orgaanisella, veteen sekoitettamalla liuottimella.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä käsittää vaiheet, joissa saatetaan kuparia ja arseenia sisältävä elektrolyytti tai yleensä arseenia ja muita metalli-35 ioneita sisältävä hapan vesiliuos kosketuksiin, joko

vasta- tai myötävirtajärjestelyllä, orgaanisen, veteensekoit-
tumattoman liuottimen kanssa, joka sisältää yhden tai useamman
alkoholin, jonka molekyylissä on 6-13 hiiliatomia, joka liuotin
uuttaa arseenin, joka uutetaan uudelleen orgaanisesta liuotti-
mesta vastaliuottimella.

SU-keksijäntodistukseen mukaan on kyllä mahdollista puhdistaa
vettä ja happamia liuoksia käyttäen uuttoaaineena 0,1 molaarista
dinonyyli-tina dinitraattia (DNTDN) kloroformissa 25%:n tribu-
tyylifosfaatin kanssa (TBP) tai 20%:n C7 - C9 alkoholin kanssa
dikloorietaanissa 25%:n tributyylyfosfaatin (TBP) kanssa tai
myös sekoitettuna 10% C7 - C9 alkoholeihin, metyyli-isopropyy-
liketoniin, butyyliasetaattiin.

Liuokset, joista neuvostoliittolainen menetelmä poistaa arseenin,
ovat erittäin alhaisia arseenipitoisuuksiltaan, 0,0001 moolista
0,000001 mooliin: tämä tuottaa hyvin suuria saantoja (99,5 -
99,8%), mutta prosessia ei voida soveltaa liuoksiin, joissa on
selvästi korkeampia arseenipitoisuuksia, kuten kuparia sisältä-
vät liuokset tai muuten vahvasti happoiset pitoisuudet.

Kloroformia ei myöskään voi käyttää teollisesti suuria määriä,
joten neuvostoliittolainen prosessi on laboratorioprosessi eikä
teollisuutta varten. Arseenin jälkiuuttoa liuoksesta ei ole esi-
tetty neuvostoliittolaisessa menetelmässä, joka uuttaa vain 5-
arvoista arseenia, kun taas keksinnön mukaan voidaan uuttaa myös
3-arvoista arseenia. Keksinnön mukainen menetelmä ei käytä myös-
kään dinonyyli-tina dinitraattia.

Orgaanisista liuottimista, joita voidaan käyttää keksinnön mukai-
sessa prosessissa voidaan mainita esimerkkeinä, ei kuitenkaan ra-
joittavina, i-pentanolin, n-heksanolin, 2-etyyli-1-heksanolin, i-de-
kanolin, n-dodekanolin, i-dodekanolin tai niiden seokset. 2-etyyli-
1-heksanolia voidaan pitää edullisena.

Vaikka alkoholin tai alkoholiseoksen laimentaminen alifaattisilla,
aromaattisilla, naftenihiilivedyillä ja näiden seoksilla saattaa
johtaa vähemmän haluttuun arseenin jakautumiseen vesi- ja orgaa-
niseen faasiin, se voi olla edullista joissakin tapauksissa or-
gaanisen faasin tiheyden ja/tai viskositeetin alentamiseksi.

Orgaanisen liuottimen suhde vesifaasiin voi vaihdella 0,1:stä 10:een, ollen edullisesti 1:n ja 6:n välillä.

Arseenin uudellen uutto orgaanisesta faasista voidaan toteuttaa vaikeuksitta käyttämällä vastaliuotinta käsittäen alkaaliset liuokset, esim. 1 N NaOH:n, neutraalit liuokset tai suolaiset ja happamat liuokset, kuten esim. 0,1 M H₂SO₄. Edullisesti käytetään natriumsulfaatin neutraaleja tai vähän happamia vesiliuoksia.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä pääpiirteissään, mutta ne eivät osittain eivätkä kokonaan rajaa keksinnön sovellutusaluetta.

ESIMERKKI 1

Sylinterimäiseen 250 ml:n erotussuppiloon johdetaan 45 ml vesiliuosta, joka sisältää 200 g/l rikkihappoa, 45 g/l kuparia ja 5,90 g/l arseenia. 2-etyyli-

heksanolia lisätään 135 ml ja koko seosta ravistetaan voimakkaasti 5 min. Faasien annetaan erottua ja ne erotetaan, 5 ml:n näyte otetaan vesifaasista analysoitavaksi ja loppuun lisätään 120 ml 2-etyyliheksanolia.

Uuttaminen toistetaan ja kuvatuslainen prosessi toistetaan kuusi kertaa ja pidetään aina orgaanisen faasin suhdetta vesifaasiin 3:na.

Saadut tulokset on esitetty taulukossa:

<u>Uutoskerta</u> _(No)	<u>Uuttunut_arseeni</u> _(%)
1	38,1
2	62,7
3	78,6
4	86,8
4	91,5
6	93,5

ESIMERKKI 2

Käyttäen rikkihappoliuosta, jolla on esimerkissä 1 esitetty koostumus ja ottamalla orgaanisen ja vesifaasin suhteeksi 3, suoritetaan 5 uuttoa käyttäen 2 etyyli-

1-heksanolia, joka on laimennettu eri määrillä Escald 100. (Exxonin liuotinseos, joka koostuu 60 %:sta alifaattisia hiilivetyjä, 20 %:sta naftenihiilivetyjä ja 20 %:sta aromaattisia hiilivetyjä).

5 Tulokset on esitetty taulukossa:

	<u>Alkoholia orgaanisessa faasissa (%)</u>	<u>Uuttunut arseeni (%)</u>
	100	40,5
	90	39,0
10	70	37,4
	50	32,3
	30	24,3

ESIMERKKI 3

15 Käyttäen rikkihappoliuosta, jolla on sama koostumus kuin edellä esitettyissä esimerkeissä ja ottamalla orgaanisen ja vesifaasin suhteeksi 3, suoritettiin uut-
toja eri alkoholeilla. Tulokset on esitetty taulukossa:

	<u>Alkoholi</u>	<u>Uuttunut arseeni (%)</u>
	n-oktanol	29,8
20	2-etyyli-1-heksanol	40,5
	iso-oktanol (x)	31,0
	iso-nönanoli (x)	29,7
	LIAL 123 (xx)	31,6

HUOM. (x) teknistä laatua (Exxon)

25 (xx) lineaaristen n-paraffinalkoholien seos sisältäen noin 60 % 12:n ja 13:n hiili-
atomin ketjuja (Chimica Augusta).

ESIMERKKI 4

30 Sylinterimäiseen 100 ml:n erotussuppiloon johdetaan 40 ml liuosta, joka sisältää 1,4 g/l arse-
nia 2-etyyli-1-heksanolissa. Lisätään 40 ml tislattua vettä ja koko seosta ravistetaan voimakkaasti 5 min.
Faasien erotuttua erotetaan vesifaasi, joka korvataan jälleen 40 ml:lla tislattua vettä ja uuttamisprosessi
35 toistetaan.

Prosessi toistetaan kolme kertaa. Tulokset on esitetty taulukossa:

<u>Uutoskerta</u> (No)	<u>Uudelleen uuttunut arseeni</u> (%)
1	99,2
2	99,9
3	100,0

ESIMERKKI 5

Sylinterimäisessä vaakatasoisessa erotusastias-
sa, joka toimii jatkuvana neste-neste uutossa kokonais-
nestevirtausten noustessa aina 30 l:aan/h, käsitel-
tiin vesiliuosta, joka sisälsi

Cu	39,1 g/l
Ni	6,9 g/l
As	5,72 g/l
H ₂ SO ₄	200,0 g/l

30 tuntia vastavirtaperiaatteella 2-etyyli-1-heksano-
lilla tilavuussuhteen ollessa 1:5. Orgaaninen faasi
uutettiin onnistuneesti uudelleen kuvatuslaisessa ero-
tusastiassa käyttäen rikkihapon vesiliuosta, jonka
pH oli 2 ja tilavuussuhde 4:1.

Saatiin seuraavat tulokset:

Uutos:	As vesifaasissa	1,12 g/l
	As orgaanisessa faasissa	0,92 g/l
	Uuttunut As	80,4 %
	Ni eikä Cu orgaanisessa faasissa	

Uudelleen-

uutos:	As orgaanisessa faasissa	0,098 g/l
	As vesifaasissa	3,58 g/l
	uudelleen uuttunut As	97,0 %

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä arseenin erottamiseksi arseenia ja muita metalleja sisältävistä happamista vesiliuoksista, tunnettu siitä, että hapan vesiliuos saate- taan kosketuksiin veteen sekoittumattoman orgaanisen liuottimen kanssa, joka sisältää yhden tai useamman alko- holin, jonka molekyylissä on 6-13 hiiliatomia, joka liu- otin uuttaa arseenin, , joka uutetaan uudelleen orgaani- sesta liuottimesta vastaliuottimella.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että alkoholit on valittu seuraavista: i-pentanol, 2-etyyli-1- heksanol, i-deka- noli, n-dekanoli, i-dodekanoli ja näiden seokset.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että veteensekoittumaton orgaaninen liuotin laimennetaan joillakin seuraavista hiilivedyistä: alifaattiset, aromaattiset tai nafteeni- hiilivedyt tai näiden seokset.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että orgaanisen liuottimen suhde vesiliuokseen on 0,1-10.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että orgaanisen liuotti- men suhde vesiliuokseen on 1-6.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vastaliuotin on valittu seuraavista: alkaaliset liuokset, neutraalit liuokset, vesi, suolaliuokset, happamat liuokset.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että alkaalinen liuos on 1 N NaOH-liuos.

8. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u s i i t ä, että hapan liuos on
0,5 M H_2SO_4 -liuos.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u s i i t ä, että hapan liuos on
natriumsulfaatin heikosti hapan liuos.

PATENTKRAV

1. Förfarande för att avskilja arsenik från arsenik och andra metaller innehållande sura vattenlösningar, k ä n n e t e c k n a d d ä r a v, att den sura vattenlösningen bringas i kontakt med ett med vatten icke blandbart organiskt lösningsmedel, som innehåller en eller flera alkoholer med 6-13 kolatomer i molekylen, vilket lösningsmedel utextraherar arseniken, som utextraheras på nytt från det organiska lösningsmedlet med ett motlösningsmedel.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t d ä r a v, att alkoholerna valts från följande: i-pentanol, 2-etyl-1- hexanol, i-dekanol, n-dekanol, i-dodekanol, i-dodekanol och blandningar av dessa.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t d ä r a v, att det med vatten icke blandbara organiska lösningsmedlet utspädes med några av följande kolväten: alifatiska, aromatiska eller naftenkolväten och blandningar av dessa.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t d ä r a v, ett förhållandet organiskt lösningsmedel till vattenlösning är 0,1-10.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t d ä r a v, att förhållandet organiskt lösningsmedel till vattenlösning är 1-6.

6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t d ä r a v, att motlösningsmedlet valts från följande: alkaliska lösningar, neutrala lösningar, vatten, saltlösningar, sura lösningar.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t d ä r a v, att den alkaliska lösningen är en 1 N NaOH-lösning.

8. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n-
n e t e c k n a t d ä r a v, att den sura lösningen är
0,5 M H_2SO_4 - lösning.

9. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e-
t e c k n a t d ä r a v, att den sura lösningen
är en svagt sur lösning av natriumsulfat.