



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 73010
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patenti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(51) Kv.Jk./Int.Cl.⁴ C 25 C 1/12

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning 833584
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 03.10.83
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 03.10.83
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 20.04.84
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 30.04.87
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 19.10.82
20.07.83 Itävalta-österrike(AT) A 3841/82
A 2656/83 Toteennäytetty-Styrkt

(71) Austria Metall Aktiengesellschaft, Wohllebengasse 9, Wien,
Itävalta-österrike(AT)

(72) Rolf Marr, Graz, Hans-Jörg Bart, Graz, Reinhard Wachter, Graz,
Itävalta-österrike(AT)

(74) Oy Kolster Ab

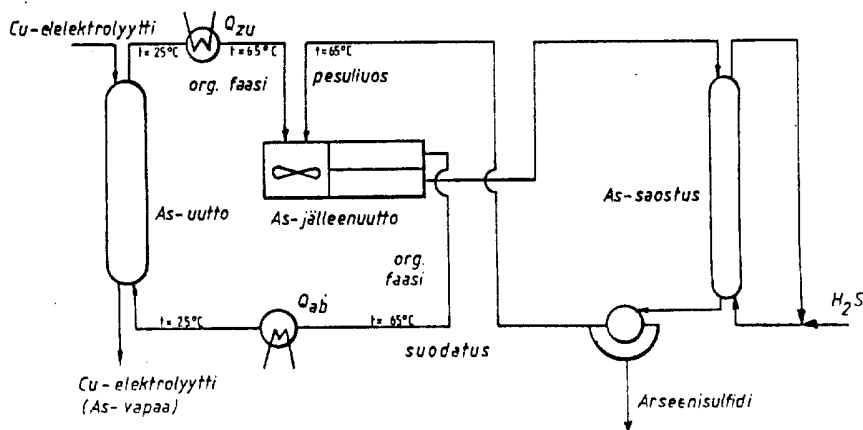
(54) Menetelmä arseenin poistamiseksi kuparielektrolyytistä -
Förfarande för avlägsnande av arsenik ur en kopparelektrolyt

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena on menetelmä arseenin poistamiseksi kuparielektrolyytistä elektrolyyttisessä kuparinerotuksessa neste-neste-uton avulla orgaanisen väliaineen kanssa, jolloin arseenipitoinen orgaaninen faasi arseenin poistamiseksi saatetaan kosketukseen sopivan vesiliuoksen kanssa. Keksinnön mukaisesti orgaaninen väliaine sisältää trioktyylifosfiinioksidia 0,1-2,6 mol/kg suuruisena määränä orgaanisessa liuottimessa.

(57) Sammandrag

Uppfinningen hänför sig till ett förfarande för avskiljning av arsenik ur en kopparelektrolyt vid elektrolytisk kopparseparation genom vätske-vätske-extraktion med ett organiskt medium, varvid den arsenikhaltiga, organiska fasen för avstrykande av arseniken bringas i kontakt med en lämplig, vattenhaltig lösning. Enligt uppfinningen innehåller det organiska mediet trioktylfosfinoxid i en mängd av 0,1 - 2,6 mol/kg i ett organiskt lösningsmedel.



Menetelmä arseenin poistamiseksi kuparielektrolyytistä

Keksintö koskee menetelmää arseenia epäpuhtautena sisältävään kuparielektrolyytin hydrometallurgiseksi puhdistamiseksi. Elektrolyyttien arseenipitoisuuksien ollessa 5 suuria (esimerkiksi 8 g/l As) saostuu kuparin elektrolyysissä inerttejä lyijyanodeja käytettäessä arseenia. Tällöin esiintyy myös arsiinin muodostumista, mihin liittyy 10 suuria ympäristön haittoja. Muissa menetelmissä, joissa arseeni kuparin ja nikkelin erottamisen jälkeen poistetaan jäljelle jääneestä rikkihaposta saostamalla, on se epäkohta, että kuparielektrolyysissä suurilla arseenipitoisuuksilla esiintyy arseenin erottumista tai että suurilla arseenipitoisuuksilla muodostuu myrkyllistä arsiinikaasua (kts. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 15 3. painos. Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, 1961, sivut 213 ja 197).

Esillä olevan keksinnön avulla em. epäkohdat voidaan eliminoida.

20 Keksintö koskee menetelmää arseenin poistamiseksi kuparielektrolyytistä elektrolyyttisessä kuparinerotuksessa neste-neste-uutolla käyttäen orgaanista väliainetta, jolloin arseenipitoinen orgaaninen faasi uuttamisen jälkeen saatetaan kosketukseen sopivan vesiliuoksen kanssa 25 arseenin pois pesemiseksi. Menetelmälle on tunnusomaista, että orgaaninen väliaine sisältää 0,1-2,6 moolia/kg trioktyylifosfiinioksidia orgaanisessa liuottimessa.

Jos keksinnön mukaista menetelmää verrataan esim. GB-patentista 1 551 023 tunnettuun menetelmään, jossa uuttoaaineena käytetään tributyylifosfaattia (TBP), havaitaan, 30 että keksinnön mukainen menetelmä on huomattavasti tehokkaampi. Tämä ilmenee selvästi seuraavasta vertailutaulukosta, jossa tributyylifosfaatin (TBP) ja trioktyylifosfiinioksidin (TOPO) uuttotehoja on verrattu keskenään.

Taulukko 1

<u>Orgaaninen uuttoaasi</u>	<u>Arseeniuutto %</u>
50 painoprosentin kanssa TBP:tä	4,5
50 painoprosentin kanssa TOPO:a	68

5

Tällöin uuttoainetta liuotettiin esimerkiksi kauppanimellä Shellsol AB tunnettuun aromaattisen aineeseen ja tasapainoitettiin samalla tilavuusmäärällä vesiliuosta, joka sisälsi 28,3 g/l kuparia, 187,2 g/l rikkihappoa, 10 18 g/l nikkeliä, 2,3 g/l arseenia, 0,13 g/l rautaa, 0,2 g/l kalsiumia, 0,03 g/l magnesiumia, 0,9 g/l natriumia ja 0,033 g/l kloridia, 25^oC lämpötilassa. Uuttovaikutusten ero on tällöin noin 10-kertainen. Ero käytettäessä paloöljyä liuottimena on vähäinen ja se on 0,1 prosentin alueella aromaattisiin liuottimiin verrattuna. 15

TOPO'n käyttö uuttoaaineena mahdollistaa huomattavia säästöjä rakennettaessa arseenin uuttolaitoksia. Vaiheiden pienemmän lukumäärän vuoksi on laitteiden lukumäärä pienempi ja pienemmän orgaanisen väliaineen tarpeen 20 vuoksi pienenevät laitteiden koot.

Keksinnön mukaisen menetelmän avulla on mahdollista valmistaa arseenivapaita kuparielektrolyyttejä, jotka soveltuvat erinomaisesti kuparin tai nikkelin talteenottoon.

25 Keksinnön mukaan trioktyylifosfiinioksidia lisätään inerttiin orgaaniseen liuotin- tai laimennusaineeseen uuttoaasiksi. Inertin laimennusaineen täytyy tällöin olla veden sekoittumattoman, se täytyy liuottaa uuttoaine eikä se saa estää arseenin uuttoa. Sopivia ovat aromaattiset, 30 alifaattiset ja halogenoidut hiilivedyt ja vuoriöljyjohdannaiset esimerkiksi tolueeni, tetrahiilivetykloridi ja erikoisesti kerosiini.

Arseenipitoinen vesiliuos saatetaan tunnetulla tavalla neste-neste-uuton mukaisesti kosketukseen orgaanisen uuttoliuoksen kanssa. Jatkuvat toimiset vastavirtasekoitus/erotus-laitteet tai kolonnit ovat suositeltavia. 35

Uuttolämpötila on tarkoituksenmukaisesti matala ja se on noin 25°C. Vesifaasin lopullinen pitoisuus määräytyy sekoitus/erotusvaiheiden lukumäärän tai kolonnin korkeuden mukaan. Orgaanisen faasin tilavuussuhdetta vesifaasiin
5 voidaan vaihdella laajoissa rajoissa. Ammattimies voi sen helposti määrätä ja se riippuu orgaanisen uuttoliuoksen koostumuksesta ja kuparielektrolyytin arseenipitoisuudesta.

Kun arseeni on uutettu orgaaniseen faasiin ja vesifaasi ja orgaaninen faasi on erotettu toisistaan, johdetaan orgaaninen uuttofaasi seuraavaan neste/neste-kosketukseen. Tällöin poistetaan orgaanisesta uuttofaasista sopivan pesuliuoksen avulla, joka on laimea suolaja/tai mineraalihappoliuos (esimerkiksi 0,5 moolia/litra suolaa), arseeni kohotetussa lämpötilassa (esimerkiksi 65°C). Tästä liuoksesta voidaan sitten arseeni erottaa tunnettujen menetelmien avulla.

Esimerkki 1

80-painoprosenttinen TOPO p-ksyloolissa saatetaan vastavirtaan kosketukseen rikkihappoisen kuparielektrolyytin kanssa, joka sisältää 2,3 g/l arseenia, kolmessa sekoitus/erotuslaitteessa. Orgaanisen faasin suhde vesifaasiin on yksi. Tapahtuu arseenipitoisuuden aleneminen arvoon 0,3 g/l, jolloin arseenipitoisuus orgaanisessa faasissa on 2,1 g/l.
25

Orgaanisen faasin lämpötila säädetään uuton päätyttyä arvoon 65°C ja se saatetaan kosketukseen liuoksen kanssa, joka sisältää 0,5 moolia/litra Na₂SO₄ sekä lisäksi vielä 10 % rikkihappoa, jolloin pesuliuoksen lämpötila on myös 65°C. Pesukäsittely suoritetaan yksivaiheisessa sekoitus/erotuslaitteessa, jolloin orgaanisen faasin arseenipitoisuus laskee arvoon 0,1 g/l. Erottimesta saatu orgaaninen väliaine voidaan sen jälkeen, kun se on jäähdytetty 25°C:n lämpötilaan käyttää uudestaan uutossa.
35

Saadusta pesuliuoksesta voidaan arseeni ottaa talteen tunnettujen menetelmien mukaan, esimerkiksi H₂S-

saostuksen avulla. Pesuliuosta kierrätetään tällöin jatkuvasti eikä se vaadi lisäyksiä lukuunottamatta ajan kuluessa esiintyviä haihtumishäviöitä.

Esimerkki 2

5 Shellsol T, joka on rekisteröity alifaattinen yhdiste ja joka sisälsi 2,07 moolia/kg TOPO'a, saatettiin vastavirtaan kosketukseen SHE-uuttokolonnissa (A-PS 4568/8) kuparielektrolyytin kanssa, joka sisälsi 2,35 g/l arseenia. Kolonnin aktiivinen korkeus oli 3 metriä. Orgaanisen faasin suhde vesifaasiin oli 1:1,5. Kolonnista poistuva puhdistettu virta sisälsi vielä 0,17 g/l arseenia. Dispergoituneiden orgaanisten pisaroiden viipymisaika kolonnissa oli 12 minuuttia. Utto suoritettiin huoneenlämpötilassa.

10

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä arseenin poistamiseksi kuparielektrolyyttistä elektrolyyttisessä kuparinerotuksessa neste-neste-uutolla käyttäen orgaanista väliainetta, jolloin arseenipitoinen orgaaninen faasi uuttamisen jälkeen saateen kosketukseen sopivan vesipitoisen liuoksen kanssa arseenin pois pesemiseksi, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen väliaine sisältää 0,1-2,6 moolia/kg trioktyylifosfiinioksidia orgaanisessa liuottimessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaaniseen liuottimeen lisätään mahdollisesti aromaattista tai alifaattista tai kloorattua hiilivetyä tai näiden seosta.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuottimena käytetään aromaattista liuotinta.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pesuliuos on suola- ja/tai mineraalihappoliuos, jonka konsentraatio on pieni ja lämpötila on noin 65°C.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että uuttovaiheessa orgaanisen väliaineen lämpötila on noin 25°C ja pesuvaiheessa noin 65°C.

Patentkrav

1. Förfarande för avlägsnande av arsenik ur en kopparelektrolyt vid elektrolytisk kopparseparation medelst vätske-vätske-extraktion genom att använda ett organiskt medium, varvid den arsenikhaltiga organiska fasen efter extraktionen bringas i kontakt med en lämplig, vattenhaltig lösning för borttvättning av arseniken, k ä n n e - t e c k n a t därav, att det organiska mediet innehåller 0,1-2,6 mol/kg trioktylfosfinoxid i ett organiskt lösningsmedel.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att det organiska lösningsmedlet eventuellt tillförs aromatiskt eller alifatiskt eller klorat kolväte eller en blandning av dessa.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e - t e c k n a t därav, att som lösningsmedel används ett aromatiskt lösningsmedel.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att tvättlösningen är en salt- och/eller mineralsyralösning med en låg koncentration och med en temperatur av ca. 65°C.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att det organiska mediet vid extraktionen har en temperatur av ca. 25°C och vid tvättningen en temperatur av ca. 65°C.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-

