



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

85448

C (10) **11.11.1986**
Patent julklags 87 01 1990

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

B 01J 41/04, C 01B 25/238

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	871867
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	28.04.87
(24) Alkupaivä - Löpdag	28.04.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	30.10.87
(44) Nähtävöksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.01.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
29.04.86 NL 8601101 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Stamicarbon B.V., Mijweg 1, 6167 AC Geleen, Netherlands, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Tjioe, Tjay Tjien, Rivierweg 72, 2903 AM Cappelje aan de IJssel, Netherlands, (NL)
2. Van Duijn, Simon, Pieter Bedijnstraat 6, 2202 VK Noordwijk, Netherlands, (NL)
3. Wey, Paul, Haringstraat 91, XX Den Haag, Netherlands, (NL)

(74) Asiamies - Ombud: **Berggren Oy Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä kadmiumin poistamiseksi happamasta fosfaattia sisältävistä vesiväliaineista
Förfarande för avlägsnande av kadmium från syra fosfatinnehållande vattenmedier

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 4154805 (C 01B 25/16)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Kadmium poistetaan happamasta fosfaattia sisältävästä vesiväliaineesta anioninvaihtimen avulla, jossa prosessissa kadmiumin poiston aikana jodidi- tai bromidi-ioneja on läsnä määrässä 100-6000 ppm laskettuna happaman fosfaattia sisältävän vesiväliaineen määrästä.

Kadmium avlägsnas ur ett surt, fosfat innehållande vattenhaltigt medium med en anionväxlare, varvid i processen under avlägsnandet av kadmium deltar jodid- eller bromidjoner i en kvantitet av 100-6000 ppm beräknat på det sura fosfat innehållande vattenhaltiga mediet.

Menetelmä kadmiumin poistamiseksi happamista fosfaattia sisältävistä vesiväliaineista

Keksinnön kohteena on menetelmä kadmiumin poistamiseksi happamasta fosfaattia sisältävästä vesiväliaineesta anioninvaihtimen avulla.

DE-kuulutusjulkaisussa 2748279 on selostettu menetelmä erittäin puhtaan fosforihapon valmistamiseksi, jossa menetelmässä määritettyä fosforihappoprosessista saatu raaka fosforihappo puhdistetaan ensin uuttamalla, minkä jälkeen sinkki ja kaikki muut raskaat metallit poistetaan anioninvaihtimessa suhteellisen suuren kloridi-ionipitoisuuden, nimittäin 10-60 g/l läsnäollessa.

Selostetussa menetelmässä raskaat metallit poistetaan yhdessä sinkin kanssa fosforihappoliuoksesta sen jälkeen, kun liuos on puhdistettu uutovaiheessa.

Tämä keksintö aikaansaa nyt menetelmän, jolla kadmium poistetaan selektiivisesti happamasta fosfaattia sisältävistä vesiväliaineista vain yhdessä vaiheessa.

Keksinnön mukaan tämä aikaansaadaan sen vuoksi, että jodidi- tai bromidi-ioneja on läsnä määrässä 100-6000 ppm (miljoonasosaa) laskettuna happaman fosfaattia sisältävän vesiväliaineen määrästä.

Ilmenee, että anioninvaihtimen avulla, pienen jodidi- tai bromidi-ionimäärän läsnäollessa, melkein kaikki kadmium poistuu selektiivisesti happamasta fosfaattia sisältävästä vesiväliaineesta.

Periaatteessa on mahdollista tätä menetelmää käyttäen poistaa kadmium mistä tahansa happamasta fosfaattia sisältävästä vesiväliaineesta, esim. raaka-ainasta fosforihaposta. Väliaineen lämpötila voi vaihdella laajoissa rajoissa. Määrässä fosfori-

happoprosessissa lämpötilat ulottuvat yleensä huoneenlämpötilasta arvoon lähes 130°C saakka. Väliaine voi sisältää ylimäärän Ca-ioneja sekä ylimäärän sulfaatti-ioneja. Fosfaatin pitoisuus väliaineessa ei myöskään olennaisesti vaikuta menetelmän soveltamiseen.

Kuitenkin määrässä fosforihappoprosessissa kadmium poistetaan edullisesti ennen sivutuotteena saatavan kalsiumsulfaatin muodostumista, koska tällöin saadaan itse asiassa kadmiumvapaata fosforihappoa sekä kadmiumvapaata kalsiumsulfaattia. Tällä on erikoisesti etuja kalsiumsulfaatin teknisessä käytössä, esim. rakennusteollisuudessa, koska myrkyllisten raskaiden metallien läsnäolo muodostaa siinä vakavan esteen.

Jos fosfaattikivilajia hajotetaan typpihappoa tai fosforihappoa sisältävällä liuoksella, kadmium voidaan poistaa nitrofosfaattitai monokalsiumliuoksesta, joka on muodostunut fosfaattikiveä hajotettaessa.

Lisäksi, kyseistä menetelmää voidaan edullisesti soveltaa nitrofosfaattimenetelmään, jossa fosfaattikivi hajotetaan typpihapolla ja sen sisältämä kalsium poistetaan kalsiumnitraattikiteiden muodossa, jotka kiteet on saatu jäähdyttämällä hajotusneste. Koska, kuten tunnettua, kadmiumia sisältyy vain hyvin vähän tai ei lainkaan kalsiumnitraattikiteisiin, tässä prosessissa voidaan käytännöllisesti katsoen kaikki kadmium poistaa soveltamalla kyseistä menetelmää nitrofosfaattiliuokseen sen jälkeen, kun kalsium on poistettu kalsiumnitraattikiteiden muodossa.

Vahvasti emäksistä anioninvaihdinta, kuten esim. tyyppiä $\text{PS-CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, tai heikosti emäksistä anioninvaihdinta, esim. tyyppiä $\text{PS-CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, tai hyvin heikosti emäksistä anioninvaihdinta, esim. tyyppiä $\text{PS-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, joissa PS kussakin tapauksessa merkitsee ristikytettyä polystyreeniä, voidaan kaikkia käyttää anioninvaihtimena.

Jodidin tai bromidin pitoisuuden laskettuna happamasta fosfaattia sisältävästä vesiväliaineesta pitäisi olla välillä 100-6000 ppm. Sopivimmin käytetään 100-2000 ppm jodidia tai 300-6000 ppm bromidia.

Jodidi- tai bromidi-ionit voidaan lisätä vesiväliaineeseen. On kuitenkin myös mahdollista esikuormittaa ioninvaihdin jodidilla tai bromidilla tai käyttää molempia jodidin tai bromidin lisäysmuotojen yhdistelmää.

Jodidin tai bromidin häviön rajoittamiseksi minimiinsä ne jodidi- tai bromidi-ionit, jotka jäävät happamaan fosfaattia sisältävään vesiväliaineeseen kadmiumin poiston jälkeen, poistetaan sopivimmin tästä väliaineesta. On osoittautunut, että nämä jodidi- tai bromidi-ionit poistetaan helposti väliaineesta samantyyppisen anioninvaihtimen avulla kuin on käytetty kadmiumin poistoon. Tällaista jodidilla tai bromidilla kuormattua anioninvaihdinta voidaan edullisesti käyttää sen jälkeen kadmiumin poistoon.

Keksintöä selitetään nyt seuraavassa esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

Vahvasti emäksinen anioninvaihdin (Dowex MSA-1) muutettiin fosfaattimuotoon 0,5-M KH_2PO_4 -liuoksella ja pidettiin sen jälkeen vähintään 10 tuntia 55-65 % fosforihapossa lämpötilassa 90°C. Näin esikäsitellystä anioninvaihtimesta lisättiin 3 g (0,9 g kuiva-ainetta) 100 grammaan teknistä laatua olevaan 55 % fosforihappoa, jonka lämpötila oli 90°C ja joka sisälsi 29 ppm kadmiumia. Edelleen lisättiin 2,00 ml 10 % bromivetyä (2000 ppm liuoksessa). 1,5 tunnin hämmennyksen ja ioninvaihtimen erottamisen jälkeen kadmiumpitoisuus nestefaasissa oli 1,5 ppm.

Koe suoritettiin typpikaasukehässä, jotta vältettiin Br^- -ionin hapettuminen yhdisteeksi Br_2 ja tämän yhdisteen ulosvirtaus sen jälkeen.

Esimerkki 2

100 grammaan teknistä laatua olevaa 55 % fosforihappoa, jonka lämpötila oli 90°C ja joka sisälsi 59 ppm kadmiumia, lisättiin 3,0 g vahvasti emäksistä anioninvaihdinta (Dowex MSA-1), joka oli esikäsitelty samalla tavalla kuin esimerkissä 1, sekä 0,10 g kaliumjodidia. 2 tunnin kuluttua kadmiumpitoisuus nestefaasissa oli 3,5 ppm.

Tämä koe suoritettiin samoin typpikaasukehässä, koska I^- -ioni on vielä herkempi hapettumaan kuin Br^- -ioni.

Esimerkki 3

150 g teknistä laatua olevaa 65 % fosforihappoa, jonka lämpötila oli 90°C ja joka sisälsi 29 ppm kadmiumia, tehtiin pelkistäväksi lisäämällä 0,15 g sinkkiä. Kadmium otettiin talteen 5,0 g määrällä (1,6 g kuiva-ainetta) samaa esikäsiteltyä anioninvaihdinta kuin esimerkeissä 1 ja 2. Vielä lisättiin 0,15 g kaliumjodidia. 2 tunnin kuluttua kadmiumpitoisuus nestefaasisa oli 3,5 ppm. I^- -ionin hapettumista hidastettiin tässä esimerkissä lisäämällä sinkkiä, mikä aikaansai pelkistävämmät olosuhteet.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kadmiumin poistamiseksi happamasta fosfaattia sisältävästä vesiväliaineesta anioninvaihtimen avulla, t u n n e t t u siitä, että poiston aikana jodidi- tai bromidi-ioneja on läsnä määrässä 100-6000 ppm laskettuna happaman fosfaattia sisältävän vesiväliaineen määrästä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poiston aikana jodidi-ioneja on läsnä määrässä 100-2000 ppm laskettuna happaman fosfaattia sisältävän vesiväliaineen määrästä.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poiston aikana bromidi-ioneja on läsnä määrässä 300-6000 ppm laskettuna happaman fosfaattia sisältävän vesiliuoksen määrästä.
4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapen fosfaattia sisältävä vesiväliaine on saatu hajottamalla fosfaattikiveä mineraalihapolla.
5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapen fosfaattia sisältävänä vesiväliaineena on nitrofosfaattiliuos, joka on saatu hajottamalla fosfaattikiveä typpihappoa sisältävällä liuoksella sekä poistamalla jäädytettäessä muodostuneet kalsiumnitraattikiteet.
6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ne bromidi- tai jodidi-ionit, jotka ovat jääneet happamaan fosfaattia sisältävään väliaineeseen kadmiumin poiston jälkeen, poistetaan väliaineesta anioninvaihtimen avulla.
7. Jonkin patenttivaatimuksista 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että patenttivaatimuksessa 6 selostetulla tavalla kuormattua anioninvaihdinta käytetään kadmiumin poistoon.

Patentkrav

1. Förfarande för avlägsning av kadmium från ett surt vattenhaltigt medium innehållande fosfat medelst en anjonbytare, k ä n n e t e c k n a t av att under avlägsningen är jodid- eller bromidjoner närvarande i en mängd av 100-6000 ppm beräknat på mängden surt vattenhaltigt medium innehållande fosfat.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att under avlägsningen är jodidjoner närvarande i en mängd av 100-2000 ppm beräknat på mängden surt vattenhaltigt medium innehållande fosfat.
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att under avlägsningen är bromidjoner närvarande i en mängd av 300-6000 ppm beräknat på mängden surt vattenhaltigt medium innehållande fosfat.
4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t av att det sura vattenhaltiga mediet innehållande fosfat har erhållits genom att sönderdela fosfatmineral med en mineralsyra.
5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t av att det sura vattenhaltiga mediet innehållande fosfat är en nitrofosfatlösning som erhållits genom att sönderdela fosfatmineral med en lösning innehållande salpetersyra samt avlägsna vid avkylning bildade kalciumnitratkristaller.
6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t av att de bromid- eller jodidjoner, som blivit kvar i det sura vattenhaltiga mediet innehållande fosfat efter avlägsningen av kadmium, avlägsnas från mediet med en anjonbytare.
7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t av att en anjonbytare som är bemängd på i patentkravet 6 beskrivet sätt används för avlägsning av kadmium.