

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 143949

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 84 07 06 /P.248598/

Pierwszeństwo: 83 07 07 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 85 04 09

Opis patentowy opublikowano: 88 12 31

CELNIA

Urząd Patentowy

Int. Cl.⁴ C01G 28/00
C22B 30/04
C01B 17/90

Twórcy wynalazku: Renato Guerriero, Giuseppe Veronese,
Agostino Baradel, Luigi Rivola

Uprawniony z patentu: Samin Società Azionaria Minero-Metallurgica S.p.A., Rzym /Włochy/

SPOSÓB WYDZIELANIA ARSENU Z KWAŚNYCH ROZTWORÓW

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania arsenu z kwaśnych roztworów wodnych, zawierających ten pierwiastek, a w szczególności z roztworów siarczanowych miedzi i innych jonów.

Niemal całą miedź przemysłową uzyskuje się przez refinowanie metodą elektrolityczną surowca zawierającego około 99,5% miedzi, jak też arsen łącznie z innymi pierwiastkami obcymi. Surowiec ten /miedź konwertorowa/, najlepiej powtórnie roztopiony i wylany na kształt blach, stanowi anodę elektrolizera, którego katodę może tworzyć blacha miedziana, względnie w bardziej nowoczesnych zakładach - stalowa, nierdzewna lub tytanowa. Jako elektrolit stosuje się roztwór siarczanu miedziowego, zawierający duże ilości wolnego kwasu siarkowego.

Przepływ prądu elektrycznego powoduje rozpuszczanie miedzi anody, a jednocześnie osiadanie miedzi na katodzie. Z zanieczyszczeń materiału anody część z nich pozostaje nierozpuszczona tworząc tzw. "szlam anodowy", podczas gdy inne pierwiastki, mniej cenne od miedzi, zostają rozpuszczone na drodze elektrochemicznej. Jednym z nich jest arsen, którego koncentracja stale rośnie, co stwarza w rezultacie potrzebę usuwania go dla zapobieżenia zanieczyszczeniu nim produktu.

Istnieją też inne problemy metalurgiczne, ze względu na które kontrola zawartości arsenu i jego usuwanie ma duże znaczenie. Problemy te występują w przypadku odzyskiwania miedzi, w procesie elektrolizy z zastosowaniem nierozpuszczalnych anod, z pozostałości takich, jak np. zawierająca miedź piana powstająca w poszczególnych stadiach rafinacji wstępnej.

Równowaga ubytku i przyrostu ilości arsenu / i innych zanieczyszczeń / musi być dlatego kontrolowana, przy czym w znanych ze stanu techniki sposobach następowało okresowe przerywanie cyklu działania elektrolitu zawierającego miedź, a podlegającego wielostadiowej elektrolitycznej separacji, kiedy to arsen jest eliminowany w postaci jego stopu z miedzią.

Elektroliza roztworów z małą zawartością miedzi, a dużą zawartością arsenu stwarza jednak niebezpieczeństwo pojawiania się arsenowodoru, wysoce toksycznego gazu, co wymaga

szczególne zabiegów i środków ostrożności. Ponadto ponowne wprowadzenie do procesu stopu wiąże się z problemami natury technicznej i ekonomicznej.

Dlatego szczególnie ważne jest zastosowanie prostszego procesu selektywnego usuwania arsenu z elektrolitu zawierającego miedź, a w ogólności z bardzo kwaśnych roztworów.

Znane są sposoby polegające na wydzielaniu arsenu z elektrolitu zawierającego miedź za pomocą odpowiednich roztworów organicznych, których głównym składnikiem czynnym jest trójfosforan butylu. Z takich roztworów, arsen może być odzyskiwany przy użyciu wody względnie roztworów wodnych, kwaśnych lub alkalicznych i wytrącany pod postacią siarczku przy zastosowaniu siarkowodoru lub siarczku alkalicznych, względnie pod postacią trójtlenku arsenu przy zastosowaniu bezwodnika siarkowego albo siarczynowego.

Przykładowo, z zgłoszenia patentowego RFN nr 2 603 874 znane jest oddzielanie arsenu od miedzi w roztworach zakwaszanych kwasem siarkowym przez wytrącanie go za pomocą roztworów węglowodorowych, zawierających od 50 do 75% trójfosforanu butylowego z dodatkiem 5% wysokowrzącego alkoholu, którego działanie jest opisane wyraźnie jako czynnika hamującego, gdyż trzecia faza następuje po wzroście stężenia arsenu w fazie organicznej.

Ze zgłoszenia patentowego RFN nr 2 615 638 znane jest użycie trójfosforanu alkilu, aryłu lub aryłalkilu, korzystnie trójfosforanu butylu, rozcieńczonych w ośrodku węglowodorowym i zawierających niewielkie ilości izodekanolu jako czynnika przeciwdziałającego tworzeniu się emulsji.

Z patentu brytyjskiego nr 1 551 023 znany jest roztwór węglowodorowy zawierający od 40 do 75% trójfosforanu butylu i do 15% czwartorzędowej soli amoniowej, najlepiej chlorku metylotrójkapryloamoniowego /Aliquat 336/ lub mieszaniny chlorków trójmetylo-akiloamoniowych C_8-C_{10} - /Adogen 464/.

We wszystkich tych trzech znanych rozwiązaniach zwraca uwagę użycie znacznych ilości trójsforytu butylowego, środka silnie toksycznego, a w trzecim przypadku - zwiększona toksyczność mieszaniny organicznej ekstrakcji ze względu na dodatek czwartorzędowej soli amoniowej.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że możliwe jest wydzielanie arsenu z elektrolitu zawierającego miedź lub ogólnie z roztworów kwaśnych, zawierających inne jony metali, w prosty i tani sposób, o dużej efektywności, pozwalający przy tym uniknąć wymienionych uprzednio produktów toksycznych przez ekstrakcję arsenu za pomocą roztworu jednego lub kilku nie mieszających się z wodą alkoholi.

Sposób według wynalazku polega na tym, że doprowadza się kwaśny roztwór wodny, zawierający jony arsenu lub innych metali, do kontaktu /przy przepływie w układzie bądź to przeciwprądowym, bądź zgodnym/ z roztworem złożonym z jednego lub kilku alkoholi nie mieszających się z wodą, lub o liczbie atomów węgla w zakresie 6 do 13, który to rozpuszczalnik organiczny służy do ekstrakcji arsenu i kolejnej reekstrakcji arsenu z wymienionego rozpuszczalnika organicznego za pomocą przeciwrozpuszczalnika.

Korzystnie stosuje się rozpuszczalniki organiczne, takie jak: i-pentanol, n-heksanol, 2 - etylo - 1 - heksanol, izodekanol, n-dodekanol, i-dodekanol lub ich mieszaniny, przy czym jest zalecany dwuetyloheksanol.

W pewnych przypadkach korzystne jest rozcieńczenie alkoholu lub mieszaniny alkoholi węglowodorami alifatycznymi, aromatycznymi, hydrowodorami naftenowymi i ich mieszaninami, a to dla zmniejszenia gęstości, jak też lepkości fazy organicznej. Stosunek ilościowy roztworu alkoholu lub alkoholi do fazy wodnej waha się w granicach 0,1 do 10, korzystnie między 1 i 6.

Wtórna ekstrakcja arsenu z fazy organicznej jest prowadzona z zastosowaniem przeciwrozpuszczalnika zawierającego roztwory alkaliczne, np. 1N-NaOH, roztworu neutralne, lub roztwory soli kwaśnych, takich jak np. 0,1 M- H_2SO_4 . Najkorzystniej jest użyć neutralnego lub lekko kwaśnego roztworu wodnego siarczanu sodu.

Podstawowe cechy przedmiotu wynalazku obrazują następujące przykłady jego wykorzystania z tym, że nie ograniczają one zakresu jego stosowania.

P r z y k ł a d I. Do leja separatora cylindrycznego o pojemności 250 ml nalano 45 ml roztworu wodnego, zawierającego 200 g/l kwasu siarkowego, 45 g/l miedzi i 5,90 g/l arsenu. Dodano 135 ml dwuetyloheksanolu i całość poddano przez 5 minut silnym wstrząsom. Po osadzeniu się rozdzielono fazy, przy czym 5 ml fazy wodnej wzięto do analizy, a do pozostałości dodano 120 ml dwuetyloheksanolu.

Ekstrakcję następnie powtórzono, a opisany proces przeprowadzono pięciokrotnie, utrzymując za każdym razem stosunek fazy organicznej do fazy wodnej równy 3. Uzyskano następujące wyniki:

Stadium ekstrakcji nr.	Wydzielony arsen w %
1	38,1
2	62,7
3	78,6
4	86,8
5	91,5
6	93,5

P r z y k ł a d II. Stosując roztwór siarkowy o składzie, jak w przykładzie I, z utrzymaniem stosunku fazy organicznej do fazy wodnej równego 3, przeprowadzono pięć ekstrakcji z zastosowaniem dwuetyloheksanolu rozcieńczonego różną ilością mieszaniny rozpuszczalnikowej, firmy Exxon znanej jako Escald 100, a zawierającej 60% węglowodorów alifatycznych, 20% - naftenowych i 20% - aromatycznych. Uzyskano następujące wyniki:

alkohol w fazie organicznej w %	wydzielony arsen w %
100	40,5
90	39,00
70	37,4
50	32,3
30	24,3

P r z y k ł a d III. Stosując roztwór siarkowy o tym samym co w poprzednich przykładach składzie i utrzymując stosunek fazy organicznej do fazy wodnej równy 3, dokonywano ekstrakcji z zastosowaniem różnych alkoholi. Uzyskano następujące wyniki:

alkohol	wydzielony arsen w %
n-oktanol	29,8
dwuetyloheksanol	40,5
izooktanol / x /	31,0
izononanol / x /	29,7
LIAL 123 /xx /	31,6

Uwaga: /x/ marki technicznej /firmy Exxon/

/xx/ mieszanina liniowych, n-parafinowych alkoholi, zawierających ok. 60% łańcuchów złożonych z 12 i 13 atomów węgla /Chimica Augusta/.

P r z y k ł a d IV. Do leja separatora cylindrycznego o pojemności 100 ml nalano 40 ml roztworu zawierającego 1,4 g/l arsenu w 2-etylo-1-heksanolu. Następnie dodano 40 ml wody destylowanej i całość poddano przez 5 minut silnym wstrząsom. Po osadzeniu się oddzielono fazę wodną dolewając dalsze 40 ml wody destylowanej i powtórzono proces reekstrakcji. Reekstrakcję dokonano trzykrotnie. Jej wyniki są następujące:

stadium ekstrakcji nr	wydzielony wtórnie arsen w %
1	99,2
2	99,9
3	100,0

P r z y k ł a d V. W cylindrycznym, różnicowym naczyniu kontaktowym, typu poziomego, odpowiednim do prowadzenia ekstrakcji ciecz - ciecz sposobem ciągłym, o całkowitym przepływie cieczy do 30 l/h, poddano działaniu w przeciwprądzie, kolejno przez 30 godzin roztwór wodny, zawierający 39,1 g/l miedzi, 6,9 g/l niklu, 5,72 g/l arsenu i 200 g/l kwasu siarkowego z 2-etylo-1-heksanolem w stosunku objętościowym, jak 1:5. Faza organiczna była sukcesywnie reekstrahowana w naczyniu kontaktowym opisanego typu z zastosowaniem roztworu wodnego o pH = 2 i kwasu siarkowego, o stosunku objętościowym, jak 4:1. Uzyskano przy tym następujące wyniki:

po ekstrakcji pierwotnej	As w fazie wodnej	1,12 g/l
	As w fazie organicznej	0,92 g/l
	ekstrahowano arsenu	80,4 %
	Ni i Cu w fazie organicznej nie stwierdzono	
po reekstrakcji	As w fazie organicznej	0,098 g/l
	As w fazie wodnej	3,58 g/l
	ekstrahowano wtórnie	97,0 %

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób oddzielania arsenu z wodnego roztworu siarczanowego, zawierającego arsen jak również miedź i inne metale, z n a m i e n n y t y m, że wodny roztwór siarczanowy kontaktuje się z roztworem złożonym z jednego lub kilku nie mieszających się z wodą alkoholi, zawierających od 6 do 13 atomów węgla, następnie wyekstrahowany arsen reekstrahuje się z powyższego za pomocą przeciwrozpuszczalnika, wybranego spośród roztworów alkalicznych, wody, wodnych roztworów soli i wodnych roztworów kwasów.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że wodny roztwór siarczanowy kontaktuje się z roztworem alkoholu lub alkoholi w przepływie przeciwprądowym.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że wodny roztwór siarczanowy kontaktuje się z roztworem alkoholu lub alkoholi w przepływie współprądowym.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się alkohole wybrane z klasy zawierającej 2-etylo-1-heksanol, izodekanol, n-dekanol; i-dodekanol, lub ich mieszaniny.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się alkohol lub alkohole rozcieńczone węglowodorami z klasy węglowodorów alifatycznych, aromatycznych, naftenowych albo ich mieszanin.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosunek ilościowy roztworu alkoholu lub alkoholi do roztworu wodnego zawiera się w granicach 0,1 do 10.

7. Sposób według zastrz. 6, z n a m i e n n y t y m, że stosunek ilościowy roztworu alkoholu lub alkoholi do roztworu wodnego zawiera się w granicach 1 do 6.

8. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako roztwór alkaliczny stosuje się iN-roztwór NaOH.

9. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako wodny roztwór kwasowy stosuje się 0,5M - roztwór H_2SO_4 .

10. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako wodny roztwór soli stosuje się słaby roztwór siarczanu sodu.