



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 098 349** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁶ **C 01 B 17/90**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 92004394/25, 06.11.1992
(30) Приоритет: 08.11.1991 JP 3-293126
(46) Дата публикации: 10.12.1997
(56) Ссылки: 1. JP, патент, 46-5568, кл. C 01 B 17/88, 1971. 2. US, патент, 3816593, кл. C 01 B 17/90, 1974.

(71) Заявитель:
Ниттецу Майнинг Ко., Лтд. (JP)
(72) Изобретатель: Ясуйе Миками[JP],
Нобуеси Иятоми[JP]
(73) Патентообладатель:
Ниттецу Майнинг Ко., Лтд. (JP)

(54) СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ СУЛЬФАТЫ МЕТАЛЛОВ (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам регенерации отработанной серной кислоты, используемой в производстве диоксида титана и содержащей сульфаты металлов, в том числе сульфаты железа. Сущность способа заключается в том, что содержащийся в кислоте сульфат Fe(II) окисляют в Fe(III), а затем вводят соляную

кислоту с последующей экстракцией ионов металлов растворителем. Причем при наличии в исходной кислоте ионов титана экстракцию ионов Fe и Ti осуществляют отдельно. Соляную кислоту вводят в количестве, обеспечивающем молярную концентрацию Cl⁻ в растворе, равную по крайней мере 4-кратному содержанию ионов железа. 2 с. и 2 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 0 9 8 3 4 9 C 1

RU 2 0 9 8 3 4 9 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 098 349** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 01 B 17/90**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 92004394/25, 06.11.1992

(30) Priority: 08.11.1991 JP 3-293126

(46) Date of publication: 10.12.1997

(71) Applicant:
Nittetsu Majning Ko., Ltd. (JP)

(72) Inventor: Jasuje Mikami[JP],
Nobuesi Ijatomi[JP]

(73) Proprietor:
Nittetsu Majning Ko., Ltd. (JP)

(54) **METHOD OF REGENERATION OF METAL SULFATE-CONTAINING EXHAUSTED SULFURIC ACID**

(57) Abstract:

FIELD: industrial inorganic syntheses.
SUBSTANCE: invention relates to sulfuric acid utilized in titanium dioxide production and containing metal sulfates including iron sulfates. Method consists in that ferrous sulfate contained in acid is oxidized into ferric sulfate and then hydrochloric acid is added followed by extraction of metal ions

with solvent. If titanium ions are present in initial acid, extraction of Fe and Ti ions is performed separately. Hydrochloric acid is taken in such amount as to ensure chloride ion concentration in solution equal to at least 4-fold iron ion concentration. EFFECT: enhanced acid regeneration efficiency. 4 cl, 1 tbl

RU 2 0 9 8 3 4 9 C 1

RU 2 0 9 8 3 4 9 C 1

Изобретение касается способа рециркуляции отработанной серной кислоты, например, со стадии производства двуокиси титана для последующей переработки регенерацией.

Двуокись титана используют в большом количестве в качестве белого пигмента при изготовлении краски, а также в качестве красителя в различных отраслях промышленности. Наиболее широко известен так называемый "сульфатный способ" производства двуокиси титана. В этом способе ильменит или титановый шлак измельчают в частицы размером не больше, чем 200 меш, и затем их обрабатывают концентрированной серной кислотой для получения раствора сульфата титана. Чтобы исключить осаждение ионов железа, содержащихся в качестве примесей, в раствор добавляют железный скрап, при этом концентрацию раствора регулируют посредством добавки воды или разбавленной серной кислоты, таким образом, ионы трехвалентного железа восстанавливают до ионов двухвалентного железа, затем следует охлаждение для отделения сульфата железа (II). После удаления отделенных частиц раствор сульфата титана гидролизуют, получая гидроокись титана (IV), которую затем фильтруют, промывают и, наконец, прокачивают для получения двуокиси титана.

На этих стадиях производства двуокиси титана большое количество отработанной серной кислоты образуется главным образом на стадии разделения твердой и жидкой фаз и гидроокиси титана. Обычно отработанную серную кислоту захороняют в виде гипса либо нейтрализуют и затем выбрасывают в океан. Однако в настоящее время большое внимание уделяется проблемам экологии. Кроме того, существуют проблемы безопасности мест захоронения гипса и проблемы огромных затрат на обработку отработанной серной кислоты. Важно решить эти проблемы.

Для их решения предлагались различные способы получения серной кислоты из отработанной серной кислоты посредством отделения примесей от отработанной серной кислоты. Например, известен способ, в котором отработанную серную кислоту концентрируют, и также известен способ, в котором отработанную серную кислоту обрабатывают на стадии кристаллизации под вакуумом и на стадии концентрирования [1]. Однако из-за осаждения большого количества сульфатов металлов эти способы являются неэффективными в том, что невозможно получить требуемую высококонцентрированную серную кислоту.

Известен также способ регенерации серной кислоты, содержащей сульфаты металлов, в том числе сульфаты железа, включающий окисление Fe (II) в Fe (III) и последующее извлечение примесей металлов в виде гидроксидов [2].

Целью изобретения является разработка способа регенерации высококонцентрированной серной кислоты из отработанной серной кислоты, содержащей сульфаты металлов, которая образуется в большом количестве, например, из отработанной жидкости при промывке кислотой или из процесса производства двуокиси титана способом, в котором

применяют серную кислоту.

Целью изобретения является исключение загрязнения окружающей среды за счет эффективного извлечения высококонцентрированной серной кислоты из отработанной серной кислоты, содержащей сульфаты металлов, в замкнутой системе.

Цель изобретения это извлечение железа, титана в качестве побочных продуктов имеющимися средствами.

Для достижения этих целей ионы двухвалентного железа в отработанной серной кислоте, содержащей сульфаты металлов, окисляют до ионов трехвалентного железа с последующей добавкой соляной кислоты в такую жидкость и экстрагированием растворителем.

В частности, согласно изобретению отработанную серную кислоту регенерируют способом, который включает в себя стадию окисления ионов двухвалентного железа в отработанной серной кислоте, содержащей сульфаты металлов, до ионов трехвалентного железа; стадию добавки соляной кислоты в жидкость, чтобы молярная фракция иона хлора в жидкости была доведена по крайней мере до 4-кратного содержания ионов железа; стадию извлечения растворителем жидкости для удаления примесей ионов металлов, например, ионов железа; стадию концентрирования раствора после экстракции растворителем, до концентрации серной кислоты 60-70 мас. для извлечения соляной кислоты; стадию отделения сульфатов металлов, осажденных в это время; и стадию концентрирования снова отделенного раствора до концентрации серной кислоты не больше, чем 80 мас.

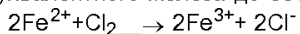
Сущность способа регенерации отработанной серной кислоты, содержащей сульфаты металлов, согласно изобретению заключается в эффективном удалении основных примесей ионов металлов, например, железа, титана и марганца, содержащихся в отработанной серной кислоте, и концентрировании раствора для его регенерации в высококонцентрированную серную кислоту.

В примесях ионов металлов ионы железа присутствуют в большом количестве, в частности, в качестве двухвалентных ионов. Удаление ионов двухвалентного железа важно для эффективной регенерации отработанной серной кислоты. Однако, поскольку удаление ионов двухвалентного железа непосредственно экстракцией растворителем можно осуществлять только с большой трудностью, то ионы двухвалентного железа сначала окисляют до ионов трехвалентного железа, и затем ионы трехвалентного железа удаляют обработкой экстракцией растворителем. Одновременно добавляют соляную кислоту в отработанную серную кислоту для замещения сульфатов металлов ионами хлора, в результате образуется сложное соединение (комплекс) хлорида железа, после этого осуществляют экстракцию растворителем. Было обнаружено, что таким способом можно извлекать больше, чем 99% ионов железа, причем этот способ извлечения более эффективен, чем экстракции растворителем, когда фактически отработанную серную кислоту извлекают.

Было также обнаружено, что можно

отдельно отделять ионы железа и ионы титана, когда в экстракции растворителем применяют множество экстрагирующих агентов.

Согласно изобретению в качестве способа для окисления ионов двухвалентного железа в отработанной серной кислоте можно применять либо обычное окисление хлором, либо окисление электролизом. Кроме того, можно применять также окисление воздухом. На этой стадии окисления, например, в случае окисления хлором, осуществляют следующую реакцию посредством вдувания газа хлора в отработанную серную кислоту в стехиометрическом или избыточном количестве по отношению к количеству ионов двухвалентного железа, содержащихся в отработанной серной кислоте, таким образом легко достигается окисление ионов двухвалентного железа до 99% или больше.



В случае окисления хлором ионы хлора, растворенные в растворе, извлекают на стадии концентрирования, и затем они рециркулируют.

Затем после обработки окислением в отработанную серную кислоту добавляют соляную кислоту с последующей обработкой экстракцией растворителем. В этом случае молярную фракцию ионов хлора в отработанной серной кислоте регулируют так, чтобы она была доведена по крайней мере до 4-кратного содержания ионов железа в жидкости. Известно, что скорость извлечения ионов трехвалентного железа в этом растворе значительно снижается, если концентрация соляной кислоты составляет меньше, чем 3N (N моль/л) и поэтому концентрацию соляной кислоты желателно регулировать до не больше чем 3N.

Соляную кислоту, которую добавили, извлекают на стадии концентрирования, и она может рециркулировать.

Органические растворители, которые можно применять для извлечения примесей ионов металла, например, ионов трехвалентного железа из раствора, включают в себя кислотные органофосфорные соединения, карбоновые кислоты, сульфокислоту, гидроксиоксим, оксин, бета-дикетон, нейтральные сложные эфиры фосфорной кислоты, окись фосфина, кетоны, спирты, амины и т.п. Эти органические растворители можно применять отдельно или в смеси.

Для отделения ионов других металлов, а не ионов железа, которые содержатся в небольшом количестве, целесообразно применять несколько типов этих растворителей отдельно или в смеси.

В этой связи можно применять бензол, хлороформ, толуол, керосин, п-гексан или т.п. в качестве разбавителя для регулирования вязкости экстрагирующего агента. Выбор соответствующего разбавителя может улучшить способность органического растворителя к экстрагированию.

При осуществлении этой обработки экстракцией растворителем для отделения ионов трехвалентного железа и ионов титана соответственно сначала ионы трехвалентного железа извлекают из этого раствора кетоном, спиртом, нейтральным сложным эфиром фосфорной кислоты или т.п. а затем извлекают ионы титана кислотным

органофосфорным соединением, карбоновой кислотой, сульфокислотой, гидроксиоксимом или т.п.

Для извлечения преимущественно ионов трехвалентного железа из раствора применяют, например, кетоны для осуществления экстракции. В этом случае можно, в частности, применять метилизобутиловый кетон для извлечения преимущественно ионов трехвалентного железа, но едва ли он извлекает ионы титана. В дальнейшем применяют кислотные органофосфорные соединения для извлечения ионов титана из раствора, из которого экстрагировали ионы трехвалентного железа. Среди кислотных органофосфорных соединений особенно предпочтителен ди-(2-этилгексил) сложный эфир фосфорной кислоты.

Ионы трехвалентного железа, извлеченные метилизобутилкетонем, десорбируют водой и извлекают в виде его гидроокиси. После извлечения окислы железа можно получить путем прокаливании. Их можно использовать в качестве коагулянтов или исходных материалов для феррита. В случае обратной экстракции ионов трехвалентного железа ионы хлора, которые частично извлекают вместе с ионами трехвалентного железа, также обратно извлекают, и они содержатся в обратно экстрагированном растворе. Ионы хлора можно извлекать в виде соляной кислоты посредством добавки серной кислоты в раствор для достижения замещения с последующим концентрированием.

Ионы титана, извлеченные посредством ди-(2-этилгексил) сложным эфиром фосфорной кислоты, десорбируются раствором соляной кислоты или щелочным раствором, например, едким натром, и их извлекают в виде его гидроокиси. После извлечения окись титана можно получить посредством прокаливания. Ее можно использовать в качестве исходного материала для титана.

Согласно изобретению отработанную серную кислоту, из которой удалили примеси ионов металлов, например, ионы железа, затем восстанавливают в две стадии для концентрирования в виде серной кислоты, имеющей концентрацию не меньше чем 80 мас.

Ионы железа, титана, а также скандия можно удалить упомянутой обработкой для экстракции растворителем, однако, например, ионы марганца, алюминия трудно удаляются. Они остаются в растворе в значительном количестве. Они осаждаются в виде сульфатов соответствующих металлов после извлечения соляной кислоты посредством концентрирования раствора до концентрации серной кислоты 60-75 мас. позволяя раствору охлаждаться. В этом случае марганец удаляют в форме моногидрата сульфата марганца. Одновременно удаляются ионы других металлов, содержащиеся в растворе в незначительном количестве, в форме сульфатов соответствующих металлов. Затем в результате концентрирования раствора, из которого удалили сульфаты металлов, получают высококонцентрированную серную кислоту, имеющую концентрацию серной кислоты не меньше чем 80 мас.

На первой стадии концентрирования

можно удалить почти всю соляную кислоту, причем извлеченную соляную кислоту можно повторно использовать на стадии экстракции растворителем.

Пример 1. В 5 л отработанной серной кислоты, имеющей состав: 360 г/л серной кислоты, 1 г/л ионов трехвалентного железа, 38 г/л ионов двухвалентного железа, 2,9 г/л титана и 5,3 г/л марганца, которую использовали на стадии производства окиси титана, подавали газ хлор в количестве 1,5 эквивалентов по отношению к содержанию ионов двухвалентного железа вместе с воздухом для окисления ионов Fe^{+2} до ионов трехвалентного железа. В результате получили 5 л окисленного раствора, имеющего композицию, содержащую 360 г/л серной кислоты, 39 г/л ионов трехвалентного железа, 0,0 г/л ионов двухвалентного железа, 2,9 г/л титана, 5,3 г/л марганца и 25 г/л хлора.

В этот раствор добавили 2,5 л концентрированной соляной кислоты для регулирования раствора до примерно 4N раствора соляной кислоты. Это дало 7,5 л раствора, имеющего композицию, содержащую 240 г/л серной кислоты, 26 г/л ионов трехвалентного железа, 1,9 г/л титана, 3,5 г/л марганца и 158 г/л хлора. Затем этот раствор привели в контакт с 10 л метилизобутилкетона, в результате были выборочно извлечены и удалены ионы трехвалентного железа. Полученный раствор привели в контакт с 10 л 1 моль/л раствора ди(2-этилгексил) фосфорной кислоты в керосине, таким образом были извлечены ионы титана. В результате этих экстракций растворителем получили 7,5 л раствора, имеющего композицию, содержащего 240 г/л серной кислоты, 0,01 г/л ионов трехвалентного железа, 0,03 г/л титана, 3,5 г/л марганца и 92 г/л хлора.

Ионы трехвалентного железа, извлеченные метилизобутилкетонам, обратно экстрагировали с использованием 10 л воды для получения водного раствора, содержащего 19 г/л железа и 49 г/л хлора, и восстановили в форме гидроокиси. После восстановления извлекали примерно 270 г железа в виде окиси железа (III) (Fe_2O_3) посредством прокаливания. Выход составил примерно 97%

Ионы титана, извлеченные с использованием 1 моль/л раствора ди(2-этилгексил) фосфорной кислоты в керосине, были обратно экстрагированы 10 л водного 2 моль/л раствора едкого натра, а полученную гидроокись извлекали, после чего ее прокалили, получив примерно 23 г окиси титана (IV). Выход составил примерно 95%

Раствор, который обработали экстрагированием растворителем, концентрировали при температуре примерно 120°C и при 74 мм рт.ст. до концентрации серной кислоты примерно 70 мас. для извлечения примерно 5,9 л соляной кислоты (116 г/л в виде хлора). Концентрированному раствору дали охладиться и отделили примерно 70 г осажденных сульфатов металлов (главным образом моногидрат сульфат марганца). После этого раствор концентрировали при температуре примерно 180°C и при 10 мм рт.ст. для получения 1,1 л примерно 82 мас. концентрации раствора серной кислоты, содержащей 1510 г/л серной кислоты, 0,00 г/л ионов трехвалентного

железа, 0,04 г/л титана, 3,5 г/л марганца и 0,02 г/л или меньше хлора. Выход серной кислоты составил примерно 92%

Пример 2. 7 л отработанной серной кислоты, имеющей состав: 450 г/л серной кислоты, 1 г/л ионов трехвалентного железа, 42 г/л ионов двухвалентного железа, 5,3 г/л титана и 5,2 г/л марганца, электролитически окислили для окисления ионов двухвалентного железа, содержащихся в растворе, до ионов трехвалентного железа. Затем в него добавили 3 л концентрированной соляной кислоты для регулирования раствора до примерно 3 N раствора, в результате получили 10 л раствора, содержащего 315 г/л серной кислоты, 30 г/л ионов трехвалентного железа, 0,0 г/л ионов двухвалентного железа, 3,7 г/л титана, 3,6 г/л марганца и 128 г/л хлора.

Затем этот раствор привели в контакт с 20 л метилизобутилкетона, посредством чего выборочно извлекли и удалили ионы трехвалентного железа. Полученный раствор привели в контакт с 20 л 1 моль/л раствора ди(2-этилгексил) сложного эфира фосфорной кислоты в керосине, в результате были извлечены ионы титана. В результате этих экстракций растворителем получили 10 л раствора, имеющего состав: 315 г/л серной кислоты, 0,00 г/л ионов трехвалентного железа, 0,03 г/л титана, 3,6 г/л марганца и 50 г/л хлора.

Ионы трехвалентного железа, извлеченные метилизобутилкетонам обратно экстрагировали 30 л воды для получения водного раствора, содержащего 10 г/л железа и 26 г/л хлора, восстановили в форме гидроокиси. После восстановления получили примерно 420 г железа в виде окиси железа (III) (Fe_2O_3) посредством прокаливания. Выход составил примерно 98%

Ионы титана, извлеченные с применением 1 моль/л раствора ди(2-этилгексил) сложного эфира фосфорной кислоты в керосине) обратно экстрагировали 20 л водного 2 моль/л раствора едкого натра, а образованную гидроокись восстановили, после чего ее прокалили, получив примерно 60 г окиси титана (IV). Выход составил примерно 97%

Раствор, который обработали посредством экстракции растворителем, концентрировали при температуре примерно 110°C и при 74 мм рт.ст. до концентраций серной кислоты примерно 65 мас. для извлечения примерно 6,9 л соляной кислоты (72 г/л в виде хлора). Концентрированному раствору позволили охладиться и затем отделили примерно 94 г осажденных сульфатов металлов (главным образом моногидрат сульфата марганца), После этого раствор концентрировали при температуре примерно 180°C и при 10 мм рт. ст. для получения 2,0 л раствора серной кислоты при концентрации примерно 81 мас. содержащего 1490 г/л серной кислоты, 0,1 г/л титана, 3,2 г/л марганца и 0,02 г/л или меньше хлора. Выход серной кислоты составил примерно 95%

Дополнительно к этим примерам в таблице показаны условия, при которых изменяется скорость экстракции ионов трехвалентного железа при добавке соляной кислоты. В таблице указано, что объемное отношение органической фазы к водной фазе

составляет 1:1, а все разбавители, за исключением метилизобутилкетона были разбавлены керосином. Условия были те же, что и в примере 2.

Формула изобретения:

1. Способ регенерации отработанной серной кислоты, содержащей сульфаты металлов, в том числе сульфаты железа, включающий окисление Fe (II) в Fe (III), отличающийся тем, что в отработанную кислоту после окисления железа вводят соляную кислоту с последующей экстракцией ионов металлов растворителем.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что при наличии ионов титана в исходной кислоте экстракцию ионов железа и титана осуществляют раздельно.

3. Способ регенерации отработанной серной кислоты, содержащей сульфаты

металлов, в том числе сульфаты железа, включающий окисление Fe (II) в Fe (III), отличающийся тем, что в исходную кислоту после окисления железа вводят соляную кислоту в количестве, обеспечивающем молярную концентрацию ионов хлора в растворе, равную по крайней мере 4-кратному содержанию ионов железа, после чего экстракцией извлекают ионы металлов, например железа, раствор подвергают концентрированию до содержания в нем серной кислоты 60-75 мас. с последующим отделением выпавших в осадок сульфатов металлов, а раствор концентрируют до содержания серной кислоты не менее 80 мас.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что при наличии в исходной кислоте ионов титана экстракцию ионов железа и титана осуществляют раздельно.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Степень извлечения ионов трехвалентного железа

Концентрат экстрагирующего агента	Водная фаза экстрагирующий агент	Только окисление (без добавки HCl)	Окисление + добавка HCl (окислительная жидкость: концентр. HCl = 1:1)
1	2	3	4
Конц.	метил изобутиловый кетон	<1%	99%
20 объем. %	трибутилфосфат	<1%	93%
20 объем. %	2-этилгексил	17%	53%
	2-этилгексил-фосфокислота.		
20 объем. %	Торговая марка: PC88A ди(2-этилгексил) фосфорная кислота.	14%	38%
20 объем. %	Торговая марка: DP8R бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота	11%	73%
20 объем. %	Торговая марка: CYANEX 272 гидроксиоксим	<1%	58%
20 объем. %	Торговая марка: LIX 63-70 β - дикетон	<1%	7%
20 объем. %	Торговая марка: LIX54 третичный амин	<1%	94%
	Торговая марка: Alamine 336		

RU 2098349 C1

RU 2098349 C1