



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU UTLÄGGNINGSSKRIFT 72301

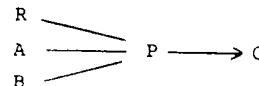
C (45) Patenti myönnetty
Patent beviljades 11.03.1987
(51) Kv.Ik./Int.Cl.⁴ C 01 G 23/00, C 01 B 17/90
// B 01 D 11/04

- (21) Patentihakemus — Patentansökning 830873
- (22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 16.03.83
- (23) Alkuperäisyyspäivä — Giltighetsdag 16.03.83
- (41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 20.09.83
- (44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.01.87
- (86) Kv. hakemus — Int. ansökan
- (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 19.03.82
Ranska-Frankrike(FR) 8204684
Toteennäytetty-Styrkt

- (71) Rhone-Poulenc S.A., 25, quai Paul Doumer, Courbevoie, Ranska-Frankrike(FR)
- (72) Richar Fitoussi, Paris, Alain Leveque, Paris, Jean-Louis Sabot,
Maisons Laffitte, Ranska-Frankrike(FR)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Menetelmä, jonka avulla voidaan ottaa talteen ja puhdistaa rikkihapon jäteliuoksia, jotka sisältävät titaanisuoloja - Förfarande för utvinning och rening av svavelsyraavlutar som innehåller titansalter

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää, jonka avulla voidaan ottaa talteen ja puhdistaa rikkihapon jäteliuoksia, jotka sisältävät titaanisuoloja. Hapon vesifaasi, joka sisältää sulfaatti-ioneja, titaani-ioneja ja rauta-(II)-ioneja, saatetaan kontaktiin orgaanisen faasin kanssa, joka sisältää ainakin yhtä uuttavaa ainetta, joka on valittu yhdisteiden ryhmästä, joiden kaava on;



jossa:
A ja B ovat ryhmiä R_1 tai OR_2 ja voivat olla identtiset tai erilaiset ja R_1 ja R_2 ovat suorja tai haarautuneita alkyyliradikaaleja, alkenyyli-, alkinyyli-, alkoksi-alkyyli-, aryyli- tai alkyyliryyliradikaaleja, ja nämä radikaalit voivat sisältää halogeenisubstituentteja, ja

R on joko saman tyyppinen radikaali kuin edellä R_1 :n ja R_2 :n suhteen on määritelty, jolloin R, R_1 ja R_2 voivat olla identtiset tai erilaiset, tai ryhmä $-Y-P \begin{array}{l} \diagup A \\ \diagdown B \end{array}$, jossa



Y on suora tai haarautunut alkyleeniryhmä ja sisältää etupäässä 1-12 hiiliatomia ja A ja B ovat samoja kuin edellä on määritelty,

ja sen jälkeen otetaan talteen lopullinen vesifaasi, joka sisältää pääasiallisesti kaikki Fe(II)-ionit, joita on läsnä alkuperäisessä vesifaasissa, ja lopullinen orgaaninen faasi, joka sisältää pääasiallisesti kaiken rikkihapon ja kaikki titaani-ionit, joita on läsnä alkuperäisessä vesifaasissa.

Menetelmää voidaan soveltaa jätehappoliuosten käsittelemiseen, jotka ovat peräisin titaanidioksidin valmistusmenetelmästä.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande för utvinning och rening av svavelsyraavlutur, som innehåller titansalter. En vattenfas av syran innehållande sulfatjoner, titanjoner och järn(II)-joner bringas i kontakt med en organisk fas, som innehåller åtminstone ett extraktionsmedel, som är valt ur en grupp av föreningar med formeln;

vari:

A och B är grupper R_1 eller OR_2 , och A och B kan vara identiska eller olika, och R_1 och R_2 är raka eller förgrenade alkylradikaler, alkenyl-, alkinyl-, alkoxi-alkyl-, aryl- eller alkyl-arylradikaler, och dessa radikaler kan innehålla halogensubstituent, och

R är antingen en radikal av samma typ som definierats ovan för R_1 och R_2 , varvid R, R_1 och R_2 kan vara identiska eller olika,

eller en grupp $-Y-P \begin{matrix} \nearrow A \\ \searrow B \end{matrix}$, vari

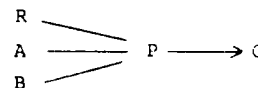
↓

O

Y är en rak eller förgrenad alkylengrupp och innehåller företrädesvis 1-12 kolatomer, och A och B är såsom ovan definierats;

och därefter utvinnes en slutlig vattenfas, som innehåller huvudsakligen alla Fe(II)-joner, som ingår i den ursprungliga vattenfasen, och en slutlig organisk fas, som innehåller huvudsakligen all svavelsyra och alla titanjoner, som ingår i den i ursprungliga vattenfasen.

Förfarandet kan tillämpas på behandling av syraavlutur härstammande från ett förfarande för framställning av titandioxid.



Menetelmä, jonka avulla voidaan ottaa talteen ja puhdistaa rikkihapon jäteliuoksia, jotka sisältävät titaanisuoloja

Kyseessä oleva keksintö koskee menetelmää, jonka avulla voidaan käsitellä hapon vesifaasia, joka sisältää sulfaatti-ioneja, erityisesti rikkihappoa ja lisäksi titaani-, rauta- ja erityisesti rauta-(II)-ioneja sekä mahdollisesti muita metalli-epäpuhtauksia. Keksinnön mukainen menetelmä koskee erityisesti jäterikkihappoliuoksien käsittelyä, jotka ovat peräisin varsinkin sulfaattimenetelmästä titaanidioksidin valmistuksessa.

Tiedetään, että rikkihappo on eräs eniten käytettyjä kemiallisia aineita teollisuudessa. Tämä happo heitetään useissa tapauksissa pois käytön jälkeen, mikä aiheuttaa sitä vaikeampia saastumisongelmia mitä enemmän käytetyt määrät kasvavat.

Jotkut teolliset menetelmät ja aivan erikoisesti väriaineena käytetyn titaanidioksidin valmistuksen sulfaattimenetelmä tuottavat suuria määriä rikkihapon vesiliuoksia, joiden konsentraatio on 10-50 paino-% ja jotka sisältävät epäpuhtauksina metallisulfaatteja kuten ferro- ja titaanisulfaatteja. Tämä hapon liuos voi sisältää lisäksi huomattavia määriä muita metallisuoloja.

Nämä metallisuolat ovat nimittäin muodostuneet sivutuotteina, esimerkiksi TiO_2 :n valmistuksessa, kun titaania sisältävää raaka-ainetta kuten ilmeniittiä liuennetaan rikkihapon avulla; kyseessä ovat varsinkin alumiini-, vanadiini-, kromi- ja mangaanisuat.

Rautapitoisuus, pääasiallisesti ferroionien muodossa, on tavallisesti välillä 5-100 g/l ja titaanin pitoisuus välillä 1-20 g/l.

Yhden tai useamman tällaisen edellä mainitun metallisuolan läsnäolo vesipitoisessa jäterikkihapossa saattaa aiheuttaa ongelmia, kun se heitetään jokeen tai mereen.

Sen vuoksi voi siis olla tarpeen ottaa talteen tällaisia jätehappoja ja tämä talteenotto voi olla vielä muutenkin edullista, koska erikoisesti titaanidioksidin valmistuksen kyseessä ollen nämä hapot voivat edustaa 33 % mineraalin liuuttamiseen käytetystä haposta.

Mutta esimerkiksi ilmeniitin liuuttamiseen uudelleen käyttämistä varten (65-prosenttinen H_2SO_4) tarkoitettujen jätehapon konsentroimisprosessia haittaa suuresti epäpuhtauksien saostuminen, mikä aiheuttaa haihdutinlaitteiden karstautumista.

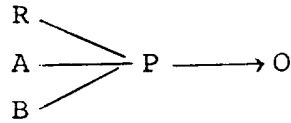
Lisäksi on osoittautunut yhtä edulliseksi ottaa talteen jätehapon sisältämä titaani. Titaanidioksidin valmistuksessa muodostuvat jätevedet voivat nimittäin sisältää melko suuren osan tästä tuotannosta. Esimerkiksi jos tehdas tuottaa 180 tonnia/vrk TiO_2 :ta, heitetään siitä mereen 5-25 tonnia/vrk näissä jäännösvesissä.

Tunnetaan useita menetelmiä, joiden avulla voidaan käsitellä metalliepäpuhtauksia sisältäviä happoliuoksia uutamalla orgaanisilla liuottimilla kuten fosforihappoamiineilla ja neutraaleilla estereillä.

Tähän asti ei kuitenkaan ole keksitty menetelmää, jonka avulla voitaisiin sekä puhdistaa jäteliuos että ottaa talteen titaani. Kyseessä olevan keksinnön kohteena on siis saada aikaan menetelmä, joka toteuttaisi nämä molemmat tehtävät.

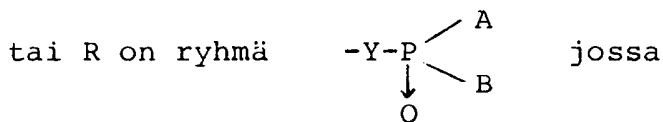
Keksinnön mukainen menetelmä, jonka avulla voidaan käsitellä hapon vesifaasia, joka sisältää sulfaatti-ioneja, varsinkin rikkihappoa, titaani-ioneja, varsinkin titaani-(IV)-ioneja ja rautaioneja, varsinkin rauta-(II)-ioneja, on tunnettu siitä, että siinä pannaan kontaktiin mainittu vesifaasi alkuperäisen orgaanisen faasin kanssa, joka sisältää ainakin

yhtä uuttavaa ainetta, joka on valittu yhdisteiden ryhmästä, joiden kaava on:



jossa:

A ja B ovat ryhmiä R_1 tai OR_2 , ja A ja B voivat olla identtiset tai erilaiset, ja R_1 ja R_2 ovat suorita tai haarautuneita alkyyliradikaaleja, alkenyyli-, alkinyyli-, alkoksi-alkyyli-, aryyli- tai alkyyli-aryyli-radikaaleja, ja nämä radikaalit voivat sisältää halogeenisubstituentteja, ja R on joko samantyyppinen radikaali kuin edellä R_1 :n ja R_2 :n suhteen on määritelty; ja R, R_1 ja R_2 voivat olla identtiset tai erilaiset:



Y on alkyleeniryhmä, joko suora tai haarautunut, ja sisältää etupäässä 1-12 hiiliatomia; A ja B ovat samoja kuin edellä on määritelty; ja sen jälkeen otetaan talteen lopullinen vesifaasi, joka sisältää pääasiallisesti kaikki rauta-(II)-ionit, joita on läsnä alkuperäisessä vesifaasissa, ja lopullinen orgaaninen faasi, joka sisältää pääasiallisesti kaiken rikkihapon ja kaikki titaani-ionit, joita on läsnä alkuperäisessä vesifaasissa.

Määrättyjen uuttavien aineiden käyttämisen ansiosta keksinnön mukaisessa menetelmässä on siis mahdollista edullisella tavalla uuttaa samanaikaisesti rikkihappo ja titaani ja erottaa ne metalliepäpuhtauksista, varsinkin rauta-(II):sta.

Muut keksinnön tyypilliset piirteet ja edut tulevat paremmin ymmärretyiksi seuraavaa selostusta luettaessa ja konkreettisista, ei-rajoittavista menetelmän toteutus-esimerkeistä.

Alkuperäinen vesifaasi on siis happofaasi, joka sisältää sulfaatti-ioneja, varsinkin rikkihappoa, titaani-ioneja, varsinkin titaani-(IV)-ioneja ja rautaioneja, varsinkin

rauta-(II)-ioneja. Tämä vesifaasi voi olla happofaasijätettä, joka on peräisin rikkihappoa käyttävästä menetelmästä.

Tavallisesti, ja varsinkin silloin kun kyseessä on jäte-happofaasi TiO_2 :n valmistusmenetelmästä, jossa lähdetään ilmeniitistä, tämän faasin rikkihappokonsentraatio voi olla noin 10-50 paino-% ja varsinkin 20-40 paino-%.

Titaanipitoisuus voi tavallisesti olla noin 1-20 g/l ja varsinkin 3-15 g/l.

Rautasulfaatin pitoisuus, pääasiassa ferrosulfaatin, ilmais-tuna raudan pitoisuutena on tavallisesti suuruusluokkaa 5-100 g/l ja varsinkin 10-70 g/l.

Tämän lisäksi, kuten edellä on esitetty, voi alkuperäinen vesifaasi sisältää ainakin seuraavien alkuaineiden metalli-ioneja: alumiini, kromi, mangaani, kalsium, vanadiini.

Lisäksi voidaan mainita muita alkuaineita kuten sinkki, kupari, magnesium, nikkeli, lyijy tai arseniikki, joita on kuitenkin vähemmässä määrin, varsinkin kun kyseessä ovat happojäteliuokset ilmeniitin liuentamisprosessista.

Hapon alkuperäinen vesiliuos voidaan mahdollisesti pre-kondensoida ja erottaa sulfaatit, nimenomaan ferrosulfaat-ti, jotka ovat kiteytyneet.

Alkuperäinen orgaaninen liuos sisältää ainakin yhtä uutta-vaa ainetta, joka on edellä mainittua tyyppiä, mutta uutta-via aineita voidaan myös sekoittaa keskenään.

Nämä uuttavat aineet ovat organofosforiyhdisteitä, joissa on neutraali happiatomi. Ne voivat olla fosfonaattityyppiä kuten esimerkiksi: dibutylyli-butyyli-fosfonaatti (DBBP), dietyyli-2-heksyyli-(etyyli-2-heksyyli)-fosfonaatti (DEHEHP), bis-(β -kloorietyyli)-vinyyli-fosfonaatti, tetra-etyyli-dekyleeni-difosfonaatti $(C_2H_5O)_2-OP-CH_2-(CH_2)_8-CH_2-PO(OC_2H_5)_2$,

tetra-etyyli-butyleeni-difosfonaatti $(C_2H_5O)_2-OP-CH_2-(CH_2)_2-CH_2-PO(OC_2H_5)_2$, tetra-isopropyyli-metyyli-metyleeni-difosfonaatti $(iC_3H_7O)_2OP-CH(CH_3)-PO(iC_3H_7O)$.

Ne voivat olla myös fosfinaattityyppi-, kuten esimerkiksi dioktyylimetyylifosfinaatti.

Nämä uuttavat aineet voivat myös olla fosfiinioksideja, kuten di-n-heksyylimetoksioktyylifosfiinioksidi (DHMOPO), tri-n-butyylifosfiinioksidi (TBPO), trioktyylifosfiinioksidi (TOPO).

Joissakin tapauksissa on edullista käyttää orgaanista faasia, jossa on ainakin yhtä edellä mainitun tyyppistä uuttavaa ainetta jonkin laimennusaineen liuoksessa.

Joitakin uuttavia aineita ei nimittäin, varsinkin niiden fysikaalisista ominaisuuksista johtuen, voida käyttää puhtaana alkuperäisen vesifaasin uuttamiseen. Siinä tapauksessa on laimennusaineella liuottamisvaikutuksensa lisäksi edullinen vaikutus uuttavan aineen tai aineiden fysikaalisiin ominaisuuksiin esimerkiksi pienentämällä orgaanisen faasin viskositeettia tai tiheyttä.

Laimennusaineena voidaan käyttää, joko yksinään tai seoksina, yhdisteitä kuten aromaattisia tai alifaattisia hiilivetyjä, alkoholeja, orgaanisia happoja, eettereitä, halogenoituja liuottimia, ketoneja, alkyylifosfaatteja.

Uuttavan aineen tai aineiden konsentraatio laimentimessa voi olla 10-90 paino-% suunnilleen. Tämä konsentraatio on varsinkin alkuperäiselle orgaaniselle faasille toivottujen ominaisuuksien funktio.

Lämpötila, missä alkuperäiset vesi- ja orgaaninen faasi pannaan keskenään kontaktiin, ei näytä olevan kriittisen tarkka. Tämä lämpötila voi määräytyä siitä menetelmästä, josta käsiteltävät jätevedet ovat peräisin. Se voi riippua myös

käytetyn uuttavan aineen luonteesta. Käytännössä tämä lämpötila on ympäristön lämpötilan ja noin 80°C:n välillä.

Mainittujen kahden faasin kontaktiin pano ja uuttaminen tapahtuvat tunnetulla tavalla esimerkiksi laitteistossa, joka on tyyppiä sekoitus-dekantimisallas tai esimerkiksi kolonni.

Uuttaminen suoritetaan edullisesti jatkuvana ja vastavirtaan useissa tasoissa.

Kontaktiin panon jälkeen saadaan lopullinen vesifaasi, joka sisältää pääasiallisesti kaikki rauta-(II)-ionit, jotka ovat läsnä alkuperäisessä vesifaasissa ja mahdollisesti pääasiallisesti kaikki muut metalli-ionit, joita on epäpuh-
tauksina kuten alumiinia, kromia, mangaania ja kalsiumia silloin kun näitä alkuaineita on läsnä alkuperäisessä hapon vesifaasissa.

Orgaaninen faasi sisältää pääasiallisesti kaiken rikkihapon ja kaikki titaani-ionit, jotka ovat läsnä alkuperäisessä vesifaasissa ja jotka on uutettu siitä selektiivisesti.

Mainittakoon, että keksinnön mukaisen menetelmän avulla voidaan uuttaa myös selektiivisesti alkuperäisestä jätevesifaasista silloin kun tämä sisältää huomattavan osan alkuaineita, joilla on suuri taloudellinen arvo, kuten esimerkiksi vanadiinilla.

Lopullinen orgaaninen faasi voidaan sitten käsitellä millä tunnetulla tavalla tahansa, esimerkiksi uudelleenuuttaa vedellä erilaisten sisältämiensä alkuaineiden talteenottamiseksi, varsinkin rikkihapon ja titaanin.

Seuraavassa annetaan joitakin konkreettisia esimerkkejä keksinnön toteutuksesta.

Esimerkki 1

Titaanidioksidin valmistuksessa liuentamalla ilmeniittiä H_2SO_4 :n avulla, joka on 65-painoprosenttista, saadaan sivutuotteena jäteliuosta, jonka kokoomus on esi-konsentroidin jälkeen seuraava:

H_2SO_4	523	g/l (38 paino-%)
SO_4^{2-}	568	g/l
Cl^-	1,13	g/l
Fe	25,8	g/l
Ti	9,12	g/l
Al	4,02	g/l
Mn	4,57	g/l
Cr	272	mg/l
V	751	mg/l
Zn	86	mg/l
Cu	76	mg/l
Ca	435	mg/l
Mg	81	mg/l
Ni	3,9	mg/l
Pb	6,2	mg/l
As	0,4	mg/l

Suoritetaan uuttaminen erilaisilla organofosforiyhdisteillä, jotka ovat luonteeltaan fosfiinioksidgeja, fosfonaatteja tai fosfinaatteja. Niitä käytetään puhtaina.

Operaatio suoritetaan $25^{\circ}C$:ssa (paitsi TOPO:n ja TBPO:n tapauksissa). Sekoitetaan 1 litra happojäteliuosta 1 litran kanssa orgaanista liuotinta. Dekantoidaan ja erotetaan ja suoritetaan eri vesi- ja orgaanisten faasien analyysi, jonka avulla voidaan laskea rikkihapon ja titaanin poistamisprosentit vesifaasista.

Nämä eri tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon 1. TOPO:n ja TBPO:n kohdalla ovat ilmoitetut lämpötilat niitä joissa on työskennelty.

Taulukko 1

Liuottimet	<u>H₂SO₄</u>		Poisto- prosentti
	Alkuperäinen konsentraatio vesifaasissa	Konsentraatio vesifaasissa uuttamisen jälkeen	
DBBP	523 g/l	397 g/l	24 %
DHMOPO	"	402 g/l	23 %
Bis-(β-kloori- etyylivinyyli- fosfonaatti)	"	365 g/l	30 %
TBPO 70°C	"	293 g/l	56 %
TOPO 50°C	"	392 g/l	25 %
DEHEHP	"	443 g/l	15 %
TBP (tri-n-bu- tyylifosfaatti)	"	408 g/l	22 %
Dioktyylimetyy- lifosfinaatti	"	345 g/l	34 %

Titaani

Liuottimet	Konsentraatio alussa	Konsentraatio lopussa	Poisto- prosentti
DBBP	9,12 g/l	4,98	45 %
DHMOPO	"	1,27	86 %
Bis-(β-kloorie- tyyli)vinyyli- fosfonaatti	"	7,38	19 %
TBPO	"	1,38	84 %
TOPO	"	0,85	91 %
DEHEHP	"	1,57	83 %
TBP	"	9,05	<1 %
Dioktyylimetyy- lifosfinaatti	"	0,7	92 %

Rauta

Liuottimet	Konsentraatio alussa	Konsentraatio lopussa	Poisto- prosentti
DBBP	25,6 g/l	24,05 g/l	6 %
DEHEHP	25,6 g/l	24,75 g/l	3 %
DHMOPO)
Bis-(β-kloori- etyyli)vinyyli- fosfonaatti	"		() <5 %
TBPO, TOPO			(
Dioktyylimetyyli- fosfinaatti) (

72301

Esimerkki 2

Käytetään vesifaasia, jonka kokoomus on sama kuin esimerkissä 1.

1 litra tätä happojätettä pannaan kontaktiin 1 litran kanssa erilaisia neutraaleja organofosforiyhdisteitä. Näitä jälkimmäisiä käytetään joko seoksina keskenään tai laimennettuina johonkin orgaaniseen laimennusaineeseen. Uttaminen suoritettiin 25°C:ssa.

Eri vesi- ja orgaanisten faasien analyysin avulla voidaan määrätä H₂SO₄:n ja Ti:n poistamisprosentti, joita oli läsnä alunperin vesifaasissa. Tulokset on ryhmitetty taulukkoon 2. Seosten ilmoitetut määräsuhteet ovat painosuhteita.

Taulukko 2

Liuottimet	Poistoprosentti	
	H ₂ SO ₄	Ti
50 % DBBP - 50 % DHMOPO	27 %	87 %
80 % DBBP - 20 % DHMOPO	27 %	85 %
TOPO 35 %, dekanoli 45 %, keroseni 20 %	18 %	82 %
TOPO 10 %, DHMOPO 70 %, keroseni 20 %	21 %	97 %
TOPO 35 %, versatiinihappo 25 %, keroseni 40 %	8 %	81 %
TOPO 35 %, metyyli-isobutyylimetoni 65 %	14 %	74 %
TOPO 10 %, DBBP 90 %	27 %	88 %

Esimerkki 3

Käytetään kahta epäpuhdasta rikkihappoliuosta, jotka ovat peräisin titaanin valmistuksen sulfaattimenetelmästä. Näytteen A kokoomus on tyypiltään emävesi, kun taas näyte B on happoa, joka on esi-konsentroidu ja ferrosulfaatti on kietytetty ja erotettu pois.

<u>Näyte A</u>			<u>Näyte B</u>		
H ₂ SO ₄	268	g/l (23 %)	H ₂ SO ₄	523	g/l (38 %)
Fe	48,4	g/l	Fe	25,8	g/l
Ti	4,26	g/l	Ti	9,12	g/l

Näistä näytteistä suoritetaan kustakin 10 peräkkäisen kontaktin sarja ampulleissa, joissa on fraktiot dibutyyli-
butyylifosfonaattia. Operaatio suoritetaan 25°C:ssa.

Tämän jälkeen menetellään samalla tavoin, mutta käyttäen liuottimena TBP:tä.

Näytteen A kanssa saadaan DBBP:tä käytettäessä raffinaattia, joka sisältää 5 paino-% H₂SO₄:ä, TBP:n kanssa raffinaattia, joka sisältää 10,5 paino-% H₂SO₄:ä.

Näytteen B kanssa saadaan DBBP:tä käytettäessä raffinaattia, joka sisältää 5 paino-% H₂SO₄:ää, TBP:n kanssa raffinaattia, joka sisältää 13 % H₂SO₄:ää.

Voidaan siis havaita, että rikkihappoa uutetaan paljon tehokkaammin DBBP:n kanssa kuin TBP:n kanssa.

Esimerkki 4

Tutkitaan esimerkin 1 happojätettä.

Suoritetaan jatkuvana uuttamista DBBP:n kanssa kuudella teoreettisella tasolla vastavirtaan tilavuusvirtausten suhteella orgaaninen faasi/vesifaasi noin 3. Lämpötila on säädetty 25°C:ksi.

Orgaaninen faasi uudelleen uutetaan veden kanssa kuudella teoreettisella tasolla tilavuusvirtausten suhteen O/A ollessa = 3.

Taulukko 3 ilmoittaa raffinaatin kokoomuksen, joka on saatu orgaanisen faasin uuttamisen jälkeen ja uuttamisasteen.

Todetaan 91 %:n talteenotto H_2SO_4 :ä ja 92 % titaania orgaanisesta faasista. Sen lisäksi muut metalliset epäpuhtaudet ovat suurimmaksi osaksi raffinaatissa: rauta, alumiini, mangaani, kalsium, kromi.

Lisäksi voidaan havaita, että taloudellisesti merkittävää alkuainetta vanadiinia on uutettu ja otettu talteen melkoisesti.

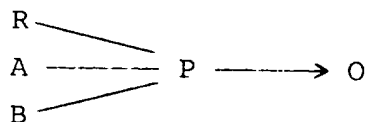
Taulukko 3

Seos	Alkuperäinen epäpuhdas happo	Raffinaatti	Uuttamisaste
H_2SO_4	523 g/l	78 g/l	91 %
Fe	25,8 g/l	24,7 g/l	5 %
Ti	9,12 g/l	0,9 g/l	92 %
Al	4,02 g/l	5 g/l	<1 %
Mn	4,57 g/l	5,6 g/l	8 %
Cr	272 mg/l	330 mg/l	3 %
V	751 mg/l	700 mg/l	27 %
Ca	435 mg/l	520 mg/l	3 %

Keksintö ei tietenkään ole rajoitettu selostettuihin toteutustapoihin, jotka on annettu vain esimerkin vuoksi. Erikoisesti keksintö käsittää kaikki keinot, jotka ovat edellä selostettujen kanssa teknisesti vastaavia sekä niiden yhdistelmät, jos niitä on käytetty patenttivaatimuksissa esitetyssä suojapiirissä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä, jonka avulla voidaan käsitellä hapon vesifaasia, joka sisältää sulfaatti-ioneja, erikoisesti rikkihappoa ja titaani-ioneja, erikoisesti titaani-(IV)-ioneja, ja rautaioneja, erikoisesti rauta-(II)-ioneja, t u n n e t t u siitä, että siinä pannaan kontaktiin mainittu vesifaasi alkuperäisen orgaanisen faasin kanssa, joka sisältää ainakin yhtä uuttavaa ainetta, joka on valittu yhdisteiden ryhmästä, joiden kaava on:



jossa:

A ja B ovat ryhmiä R_1 tai OR_2 , ja A ja B voivat olla identtiset tai erilaiset ja R_1 ja R_2 ovat suoria tai haarautuneita alkyyli- ja alkyyliradikaaleja, alkenyyli-, alkinyyli-, alkoksi-alkyyli-, aryyli- tai alkyyli-aryyli-radikaaleja, ja nämä radikaalit voivat sisältää halogeenisubstituentteja; ja R on joko saman tyyppinen radikaali kuin edellä R_1 :n ja R_2 :n suhteen on määritelty; ja R, R_1 ja R_2 voivat olla identtiset tai erilaiset; tai

R on ryhmä $-Y-P \begin{array}{l} \diagup A \\ \diagdown B \end{array}$, jossa



O

Y on alkyleeniryhmä, joko suora tai haarautunut, ja sisältää etupäässä 1-12 hiiliatomia; A ja B ovat samoja kuin edellä on määritelty;

ja sen jälkeen otetaan talteen lopullinen vesifaasi, joka sisältää pääasiallisesti kaikki Fe(II)-ionit, joita on läsnä alkuperäisessä vesifaasissa, ja lopullinen orgaaninen faasi, joka sisältää pääasiallisesti kaiken rikkihapon ja kaikki titaani-ionit, joita on läsnä alkuperäisessä vesifaasissa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkuperäinen orgaaninen faasi si-

sältää ainakin yhden uuttavan aineen, joka on edellä mainittu, liuotettuna johonkin laimennusaineeseen.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että laimennusaine sisältää ainakin yhtä jäsentä ryhmästä, johon kuuluvat aromaattiset tai alifaattiset hiilivedyt, alkoholit, orgaaniset hapot, eetterit, halogeenoidut liuottimet, ketonit, alkyylifosfaatit.

4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitun uuttavan aineen tai uutavien aineiden konsentraatio laimennusaineessa on välillä 10-90 paino-%.

5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkuperäinen orgaaninen faasi sisältää ainakin yhtä uuttavaa ainetta, joka on valittu fosfiini-oksidiesta kuten di-n-heksyyli-metoksi-oktyylifosfiini-oksidi, tri-n-butyylifosfiini-oksidi, trioktyylifosfiini-oksidi.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkuperäinen orgaaninen faasi sisältää ainakin yhtä uuttavaa ainetta, joka on valittu fosfonaateista kuten dibutyyli-butyylifosfonaatti, di-etyyli-2-heksyyli-(etyyli-2-heksyyli)fosfonaatti, bis-(β -kloorietyyli)-vinyli-fosfonaatti.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkuperäinen orgaaninen faasi sisältää ainakin yhtä uuttavaa ainetta, joka on valittu fosfinaateista kuten dioktyyli-metyylifosfinaatti.

8. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkuperäinen orgaaninen faasi sisältää dibutyyli-butyylifosfonaattia sekoi-

tettuna trioktyyli-fosfiini-oksidin tai di-n-heksyyli-metoksi-oktyylifosfiini-oksidin kanssa.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkuperäinen orgaaninen faasi sisältää trioktyylifosfiini-oksidia sekoitettuna metyyliisobutyliketonin kanssa, tai versatiinihappoa ja kerosiiniä, tai dekanolia ja kerosiiniä, tai kerosiiniä ja di-n-heksyyli-metoksi-oktyylifosfiini-oksidia.

10. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkuperäinen vesifaasi sisältää lisäksi vanadiini-ioneja ja että sen jälkeen kun se on pantu kontaktiin alkuperäisen orgaanisen faasin kanssa, otetaan talteen lopullinen orgaaninen faasi, joka sisältää merkittävän osan vanadiini-ioneista, joita oli läsnä alkuperäisessä vesifaasissa.

11. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkuperäinen vesifaasi sisältää lisäksi ainakin yhden alkuaineen ioneja seuraavista: alumiini, kromi, mangaani, kalsium, ja että sen jälkeen kun se on pantu kontaktiin alkuperäisen orgaanisen faasin kanssa, otetaan talteen lopullinen vesifaasi, joka sisältää lisäksi lähes kaikki mainitut ionit.

12. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkuperäiset vesijä orgaaniset faasit pannaan kontaktiin jatkuvana ja vastavirtaan.

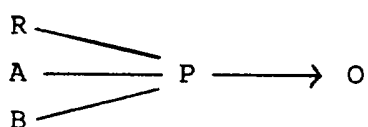
13. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapon vesifaasi konsentroidaan ennenkuin sitä käsitellään orgaanisella faasilla.

14. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lopullinen orgaaninen faasi uutetaan uudelleen vedellä rikkihapon ja titaanin talteen ottamiseksi.

15. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkuperäinen vesifaasi on jäterikkihapon liuosta, joka on peräisin titaani-dioksidin valmistusmenetelmästä.

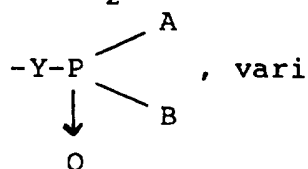
Patentkrav

1. Förfarande med hjälp av vilket en vattenfas av en syra kan behandlas, vilken fas innehåller sulfatjoner, speciellt svavelsyra och titanjoner, speciellt titan(IV)-joner, och järnjoner, speciellt järn(II)-joner, k ä n n e t e c k n a t av att däri den nämnda vattenfas bringas i kontakt med en organisk fas, som innehåller åtminstone ett extraktionsmedel, som är valt ur en grupp av föreningar med formeln:



vari:

A och B är grupper R, eller OR_2 , och A och B kan vara identiska eller olika, och R_1 och R_2 är raka eller förgrenade alkylradikaler, alkenyl-, alkynyl-, alkoxi-alkyl-, aryl- eller alkyl-arylradikaler, och dessa radikaler kan innehålla halogensubstituent; och R är antingen en radikal av samma typ som definierats ovan för R_1 och R_2 , varvid R, R_1 och R_2 kan vara identiska eller olika; eller R är en grupp



Y är en rak eller förgrenad alkylengrupp och innehåller företrädesvis alkylengrupp och innehåller företrädesvis 1-12 kolatomer; A och B är såsom ovan definierats;

och därefter utvinnes en slutlig vattenfas, som innehåller huvudsakligen alla Fe(II)-joner, som ingår i den ursprungliga vattenfasen, och en slutlig organisk fas, som innehåller huvudsakligen all svavelsyra och alla titanjoner, som ingår i den ursprungliga vattenfasen.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att den ursprungliga organiska fasen innehåller åt-

minstone ett extraktionsmedel, som är nämnt ovan, löst i något utspädningsmedel.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t av att utspädningsmedlet innehåller åtminstone en medlem ur gruppen, som innehåller aromatiska eller alifatiska kolväte, alkoholer, organiska syror, etrar, halogenerade lösningsmedel, keton, alkylfosfat.

4. Förfarande enligt patentkravet 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a t av att koncentrationen av det nämnda extraktionsmedlet eller de extraktionsmedlena i utspädningsmedlet är mellan 10 och 90 vikt-%.

5. Förfarande enligt något av patentkraven ovan, k ä n n e t e c k n a t av att den ursprungliga organiska fasen innehåller minst ett extraktionsmedel valt ur fosfinoxider såsom di-n-hexylmetoxioktylfosfinoxid, tri-n-butyl-fosfinoxid, trioktylfosfinoxid.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t av att den ursprungliga organiska fasen innehåller minst ett extraktionsmedel valt ur fosfonat såsom dibutylbutylfosfonat, di-etyl-2-hexyl-(etyl-2-hexyl)-fosfonat, bis-(β -kloroetyl)-vinylfosfonat.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t av att den ursprungliga organiska fasen innehåller minst ett extraktionsmedel valt ur fosfinat såsom dioktylmetylfosfinat.

8. Förfarande enligt något av patentkraven ovan, k ä n n e t e c k n a t av att den ursprungliga organiska fasen innehåller dibutyl-butylfosfonat blandat med trioktylfosfinoxid eller di-n-hexylmetoxioktylfosfinoxid.

9. Förfarande enligt patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t av att den ursprungliga organiska fasen innehåller trioktylfosfinoxid blandat med metylisobutylketon, eller versatinsyra och kerosin, eller dekanol och kerosin, eller kerosin och di-n-heksylmetoxioktylfosfinoxid.

10. Förfarande enligt något av patentkraven ovan, k ä n n e t e c k n a t av att den ursprungliga vattenfasen innehåller vidare vanadinjoner, och att efter den har bringats i kontakt med den ursprungliga organiska fasen utvinnes en slutlig organisk fas som innehåller en betydlig del av vanadinjoner närvarande i den ursprungliga vattenfasen.

11. Förfarande enligt något av patentkraven ovan, k ä n n e t e c k n a t av att den ursprungliga vattenfasen vidare innehåller joner av minst ett element av följande: aluminium, krom, mangan, kalcium, och att efter den har bringats i kontakt med den ursprungliga organiska fasen, utvinnes en slutlig vattenfas som innehåller nästan alla nämnda jonerna därtill.

12. Förfarande enligt något av patentkraven ovan, k ä n n e t e c k n a t av att de ursprungliga vatten- och organiska faserna bringas i kontakt kontinuerligt och motströms.

13. Förfarande enligt något av patentkraven ovan, k ä n n e t e c k n a t av att vattenfas av syran koncentreras innan den behandlas med organiska fasen.

14. Förfarande enligt något av patentkraven ovan, k ä n n e t e c k n a t av att den slutliga organiska fasen extraheras åter med vatten för utvinning av svavelsyra och titan.

15. Förfarande enligt något av patentkraven ovan, k ä n n e t e c k n a t av att den ursprungliga vattenfasen är lösning av restsvavelsyra härstammande från förfarande för framställning av titandioxid.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar:
761256 (C 01 G 23/053).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 104 950 (23-202).