



**SUOMI—FINLAND**  
**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU**  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT 64121**

C (45) Patentti nro 64121, 10.10.1983  
Patent meddelande

(51) Kv.lk.<sup>3</sup>/Int.Cl.<sup>3</sup> C 01 G 49/10, 39/04,  
C 22 B 3/00

(21) Patentihakemus — Patentansökning 802532  
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 12.08.80  
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 12.08.80  
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 14.02.81  
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. —  
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.06.83  
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 13.08.79

Luxemburg(LU) 81600

(71) Metallurgie Hoboken-Overpelt, 8, rue Montagne du Parc, Bryssel,  
Belgia-Belgien(BE)

(72) Achille De Schepper, Lichtaart, Marc Coussement, Hove, Belgia-  
Belgien(BE)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä rautakloridin ja molybdeenikloridin erottamiseksi orgaanista fosforiyhdistettä ja pitkäketjuista alifaattista alkoholia sisältävästä orgaanisesta faasista - Förfarande för separering av järnklorid och molybdenklorid ur en organisk fas innehållande en organisk fosfor-förening ochen långkedjad alifatisk alkohol

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä rautakloridin ja molybdeenikloridin erottamiseksi sellaisesta rautakloridia, molybdeenikloridia ja kloorivetyhappoa sisältävästä orgaanisesta faasista, joka on saatu uutettaessa orgaanista fosforiyhdistettä ja pitkäketjuista alifaattista alkoholia sisältävällä seoksella happamesta vesipitoisesta kloridiliuoksesta kolmiarvoista rautaa ja kuusiarvoista molybdeenia.

Tämän kaltaisessa prosessissa on tärkeää käsitellä orgaanista faasia siten, että toisaalta sen lopullinen rauta- ja molybdeenipitoisuus on niin alhainen, että sitä voidaan käyttää uudelleen optimaalisissa olosuhteissa kolmiarvoisen raudan ja kuusiarvoisen molybdeenin uuttaamiseen ja että toisaalta saadulla vesipitoisella liuoksella on mahdollisimman korkea rauta- ja molybdeenipitoisuus, niin että sen jatkokäsittely, joka voi sisältää pyrohydrolyysivaiheen, voi tapahtua mahdollisimman taloudellisesti. Toisin sanoen on tärkeää käyttää niin harvoja uuttoaaineita kuin mahdollista ja samalla saavuttaa raudan ja

molybdeenin mahdollisimman korkea uuttotulos.

Tämän tyyppinen prosessi on kuvattu FI-patenttihakemuksen 802 531 esimerkissä 4. Tämän esimerkin 4 mukaisesti orgaaninen faasi pestään ensin pienellä vesimäärällä happopitoisen pesuveden valmistamiseksi ja pesty orgaaninen faasi saatetaan sitten kosketuksiin veden kanssa, jolloin suurin osa raudasta ja molybdeenista tulee uutetuksi. Rauta saadaan näin hyvin uutettua, mutta molybdeenin suhteen tulos on huono.

Esillä olevassa keksinnössä pyritään saavuttamaan korkea uuttotulos sekä molybdeenille että raudalle ja samalla konsentroitua eluaatti.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista, että

- (a) orgaaninen faasi saatetaan kosketuksiin sellaisen määrän kanssa vettä tai happopitoista vettä, että suurin osa orgaaniseen faasiin sisältyvästä raudasta ja vain vähäinen määrä molybdeenia tulee uutetuksi, jolloin saadaan ensimmäinen vesieluaatti ja osittain metalleista vapautettu orgaaninen faasi;
- (b) ensimmäinen vesieluaatti ja osittain metalleista vapautettu orgaaninen faasi erotetaan;
- (c) osittain metalleista vapautettu orgaaninen faasi saatetaan kosketuksiin sellaisen määrän kanssa vettä tai happopitoista vettä, että osittain metalleista vapautetusta orgaanisesta faasista saadaan uutetuksi suurin osa molybdeenista ja samalla myös suurin osa tähän orgaaniseen faasiin edelleen sisältyvästä raudasta, jolloin saadaan toinen vesieluaatti ja regeneroitu orgaaninen faasi; ja
- (d) toinen vesieluaatti ja orgaaninen faasi erotetaan.

Täten vettä tai happopitoista vettä, jonka happopitoisuus on alhainen, edullisesti HCl-pitoista vettä, käytetään uuttoaaineena. Uuttoaaineen happopitoisuus on edullisesti sellainen, että se riittää estämään rautakloridin hydrolyysin. Yleensä voidaan käyttää uuttoaainetta, jonka pH-arvo on noin 0,8-7.

Edullisimmin vaiheessa a) uutettavat rauta- ja molybdeenimäärät ovat sellaiset, että osittain metalleista vapautettua orgaanista faasia voidaan käsitellä vaiheessa c) niin vähäisellä uuttoaaineella kuin mahdollista. Nämä optimimäärät riippuvat käsiteltävän orgaanisen faasin koostumuksesta ja ne voidaan määrittää kokeellisesti jo-

kaista erityistapausta varten. Tällainen optimimäärä saadaan yleensä kun käytetään sellaista uuttoaaineen määrää, että ensimmäisen eluaatin  $\text{Cl}^-$ -ionipitoisuudeksi saadaan noin 65-75 g/l.

Vaiheessa c) uutetun molybdeenin määrä riippuu luonnollisesti regeneroidun orgaanisen faasin lopullisesta käyttötarkoituksesta. Jos sitä on tarkoitus käyttää edelleen koko kuusiarvoisen molybdeenipitoisuuden uuttamiseen epäpuhtaasta vesipitoisesta liuoksesta, sen jäännös molybdeenipitoisuuden tulisi olla hyvin pieni. Toisaalta, jos toivotaan vain osan molybdeenista tulevan uutetuksi, regeneroidun orgaanisen faasin jäännös molybdeenipitoisuus voi olla jokseenkin korkea. Yleensä vaiheessa c) uutetaan sopivaksi katsottu molybdeenimäärä, kun käytetään sellaista uuttoaaineen määrää, että toisen eluaatin  $\text{Cl}^-$ -ionipitoisuus on noin 47-57 g/l.

Ennen vaiheen a) suorittamista on hyödyllistä pestä orgaaninen faasi pienellä vesimäärällä, jolloin on mahdollista saavuttaa vaiheessa a) puhtaampi ja vähemmän happoa sisältävä eluaatti. Tämän vesimäärän tulisi olla niin pieni, että saatu pesuvesi sisältää ainakin noin 105 g/l  $\text{Cl}^-$ -ioneja ja ainakin noin 18 g/l  $\text{HCl}$ :ää.

Keksinnön mukaista menetelmää käytetään edullisesti orgaanisen faasin käsittelyyn, joka sisältää jotakin seuraavista orgaanisista fosforiyhdisteistä: fosforihappoesterit, joiden kaava on



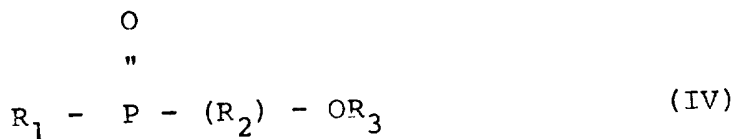
fosfonihappoesterit, joiden kaava on



fosfonihapoke-esterit, joiden kaava on



fosfiinihappoesterit, joiden kaava on



ja fosfiinihapoke-esterit, joiden kaava on



joissa  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  ja  $\text{R}_3$  edustavat samoja tai erilaisia, substituotomia tai substituoituja hiilivetyryhmiä.

Kaavan (I) mukaisina yhdisteinä voidaan käyttää US-patenttijulkaisun 3832165 sarakkeen 4, riveillä 17-38 mainittuja fosforihappoestereitä.

Kaavan (II) mukaisina yhdisteinä voidaan käyttää DE-hakemustejulkaisussa 2 232 460 ja GB-patenttijulkaisussa 1 428 278 esitetyjä fosfonihappoestereitä.

Keksinnön mukaisella menetelmällä käsitelty orgaaninen faasi sisältää edullisesti pitkäketjuisena alkoholina alkoholia, joka sisältää noin 8-16 hiiliatomia, kuten isodekanolia, jota pidetään parhaimpana, ja alkoholeja, jotka on mainittu sarakeessa 6 riveillä 23-27 edellämainitussa US-patenttijulkaisussa 3 832 165.

Käsiteltävä orgaaninen faasi voi myös sisältää inerttiä alifaattista laimenninta kuten kerosena.

Esillä olevan keksinnön prosessilla orgaanista faasia voidaan käsitellä millä tahansa alifaattisen alkoholin pitoisuudella. Tämä pitoisuus voi esimerkiksi olla juuri riittävä emulsionmuodostumisen estämiseksi, tai se voi olla paljon korkeampi, kuten on ehdotettu yllämainitussa suomalaisessa patenttihakemuksessa.

Seuraava esimerkki valaisee keksinnön mukaista menetelmää ja sen etuja.

Esimerkki koskee raudan ja molybdeenin uuttoa esillä olevan keksinnön prosessin mukaisesti orgaanisesta faasista, joka on käytännöllisesti katsoen identtinen pestyn orgaanisen faasin kanssa, joka saatiin FI-patenttihakemuksen 802531 esimerkissä 4.

Tämä orgaaninen faasi sisältää 20 tilav.-% tributyylifosfaattia (TBT), 50 tilav.-% isodekanolia ja 30 tilav.-% kerosenia, ja se sisältää 15,84 g/l  $\text{Fe}^{3+}$ , 0,131 g/l  $\text{Mo}^{6+}$ , 0,005 g/l  $\text{V}^{4+}$ , 0,176 g/l Mn ja 9,62 g/l HCl.

Ensimmäisessä uuttovaiheessa tähän orgaaniseen faasiin sisältyvästä raudasta uutetaan suurin osa ja vähäinen osa molybdeenistä käsittelemällä tätä orgaanista faasia vedellä vastavirtaan 4 vaiheessa, jolloin orgaanisen faasin ja vesifaasin suhde on 6,25.

Tämän tuloksena on osittain metalleista vapautettu orgaaninen faasi ja eluaatti, joka sisältää grammoina litraa kohti: 85,588  $\text{Fe}^{3+}$ , 0,188  $\text{Mo}^{6+}$ , 0,028  $\text{V}^{4+}$ , 0,878 Mn, 43,45 HCl.

Toisessa uuttovaiheessa käytännöllisesti katsoen kaikki jäljellejäänyt molybdeeni ja rauta, joka sisältyy ensimmäisessä vaiheessa saatuun orgaaniseen faasiin uutetaan vastavirtauutolla vedellä 4 vaiheessa, jolloin orgaanisen faasin ja vesifaasin suhde on 14,3.

Näin saadaan aikaan osittain regeneroitu orgaaninen faasi ja toinen eluaatti, joka sisältää grammoina litraa kohti: 28,211  $\text{Fe}^{3+}$ , 1,401  $\text{Mo}^{6+}$ , 0,0019  $\text{V}^{4+}$ , 0,367 Mn, 20,99 HCl.

Regeneroitu orgaaninen faasi sisältää grammoina litraa kohti: 0,18  $\text{Fe}^{3+}$ , 0,003  $\text{Mo}^{6+}$ , 0,0005  $\text{V}^{4+}$ , 0,001 Mn, 1,20 HCl.

Kaikkiaan raudan uuttosaanto on 98,8 % ja molybdeenin 97,7 %. Käytetty veden kokonaismäärä molemmissa uuttovaiheissa on 0,23 litraa orgaanisen faasin litraa kohden.

FI-patenttihakemuksen 802531 esimerkissä 4 pestylle orgaaniselle faasille suoritetaan yhden vaiheen uutto käsittelemällä orgaanista faasia vedellä vastavirtaan 6 vaiheessa ja orgaanisen vaiheen ja vesivaiheen suhteella 5. Täten esimerkissä 4 käytetyn veden määrä on käytännöllisesti katsoen sama kuin veden kokonaismäärä tässä esitetyn esimerkin 1 kahdessa uuttovaiheessa. Molybdeenin uuttosaanto on kuitenkin vain 62 %.

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä rautakloridin ja molybdeenikloridin erottamiseksi sellaisesta rautakloridista, molybdeenikloridista ja kloorivetyhappoa sisältävästä orgaanisesta faasista, joka on saatu uutettaessa orgaanista fosforivhdistettä ja pitkäketjuista alifaattista alkoholia sisältävällä seoksella happamesta vesipitoisesta kloridiliuoksesta kolmiarvoista rautaa ja kuusi-arvoista molybdeenia, t u n n e t t u siitä, että (a) orgaaninen faasi saatetaan kosketuksiin sellaisen määrän kanssa vettä tai happopitoista vettä, että suurin osa orgaaniseen faasiin sisältyvästä raudasta ja vain vähäinen määrä molybdeenia tulee uutetuksi, jolloin saadaan ensimmäinen vesieluaatti ja osittain metalleista vapautettu orgaaninen faasi;

(b) ensimmäinen vesieluaatti ja osittain metalleista vapautettu orgaaninen faasi erotetaan;

(c) osittain metalleista vapautettu orgaaninen faasi saatetaan kosketuksiin sellaisen määrän kanssa vettä tai happopitoista vettä, että osittain metalleista vapautetusta orgaanisesta faasista saadaan uutetuksi suurin osa molybdeenista ja samalla myös suurin osa tähän orgaaniseen faasiin edelleen sisältyvästä raudasta, jolloin saadaan toinen vesieluaatti ja regeneroitu orgaaninen faasi; ja

(d) toinen vesieluaatti ja orgaaninen faasi erotetaan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa (a) käytetty uuttoaaineen määrä on sellainen, että ensimmäisen eluaatin  $\text{Cl}^-$ -ionipitoisuus on noin 65 - 75 g/l.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa (c) käytetty uuttoaaineen määrä on sellainen, että toisen eluaatin  $\text{Cl}^-$ -ionipitoisuus on noin 47 - 57 g/l.

4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ennen vaihetta (a) orgaaninen faasi pestään sellaisella vesimäärällä, että saatu pesuvesi sisältää vähintään noin 105 g/l  $\text{Cl}^-$ -ioneja ja vähintään noin 18 g/l  $\text{HCl}$ :ää.

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen faasi sisältää tributyyylifosfaattia orgaanisena fosforiyhdisteenä.

6. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen faasi sisältää isodekanolia pitkäketjuisena alifaattisena alkoholina.

7. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että organisk fas i sisäلتää inerttiä laimennusainetta.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että organisk fas i sisäلتää kerosenia inerttinä laimennusaineena.

#### Patentkrav

1. Förfarande för separering av järnklorid och molybdenklorid från en sådan järnklorid, molybdenklorid och klorvätesyra innehållande organisk fas, som erhållits genom extraktion av trivalent järn och hexavalent molybden ur en sur vattenhaltig kloridlösning medelst en organisk fosforförening och en långkedjad alifatisk alkohol innehållande blandning, k ä n n e t e c k n a t därav, att (a) den organiska fasen bringas i kontakt med en sådan mängd vatten eller syrahaltigt vatten, att den största delen av det i den organiska fasen ingående järnet och endast en liten mängd molybden blir extraherade, varvid ett första vatteneluat och en delvis av metaller frigjord organisk fas erhålls; (b) det första vatteneluatet och den delvis av metaller frigjorda organiska fasen separeras; (c) den delvis av metaller frigjorda organiska fasen bringas i kontakt med en sådan mängd vatten eller syrahaltigt vatten, att den största delen av molybden och samtidigt också den största delen av det i denna organiska fas ännu ingående järnet extraheras från den delvis av metaller frigjorda organiska fasen, varvid ett andra vatteneluat och en regenererad organisk fas erhålls; och (d) det andra vatteneluatet och den organiska fasen separeras.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängden av det i steg (a) använda extraktionsmedlet är sådant, att  $\text{Cl}^-$ -jonhalten av det första eluatet är cirka 65 - 75 g/l.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängden av det i steg (c) använda extraktionsmedlet är sådant, att  $\text{Cl}^-$ -jonhalten av det andra eluatet är cirka 47 - 57 g/l.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att man före steget (a) tvättar den organiska fasen med en sådan vattenmängd, att det erhållna tvättvattnet innehåller cirka 105 g/l  $\text{Cl}^-$ -joner och minst cirka 18 g/l HCl.

5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att den organiska fasen innehåller tributylfosfat som organisk fosforförening.

6. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att den organiska fasen innehåller isodekanol som långkedjad alifatisk alkohol.

7. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att den organiska fasen innehåller ett inert utspädningsmedel.

8. Förfarande enligt patentkraven 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att den organiska fasen innehåller kerosen som inert utspädningsmedel.

#### Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 782181 (C 22 B 23/04).

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 592 255 (C 01 g 39/00).