



**NORGE**

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 153306**

STYRET FOR DET  
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> C 22 B 3/00, C 01 G 49/00

Patentsøknad nr. **802389**  
Inngivelsesdag 08.08.80  
Løpedag 08.08.80  
Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -  
(86) Internasjonal inngivelsesdag -  
(85) Videreføringsdag -  
(41) Alment tilgjengelig fra 16.02.81  
(44) Utlegningsdag 11.11.85  
(72) Oppfinner **ACHILLE DE SCHEPPER,**  
Lichtaert,  
MARC COUSSEMENT,  
Hove,  
Belgia.

(73) Søker/Patenthaver **METALLURGIE HOOBOKEN-OVERPELT,**  
8, rue Montagne du Parc,  
Brussel,  
Belgia.

Fullmektig Siv.ing. Per Onsager,  
Onsagers Patentkontor AS, Oslo.

(30) Prioritet begjært 13.08.79, Luxembourg, nr. 81601.

Oppfinnelsens benevnelse **FREMANGSMÅTE TIL Å SEPARERE TREVERDIG JERN  
FRA EN VANDIG KLORIDOPPLØSNING.**

Sammendrag

Frengangsmåte til å separere treverdige jern fra en vandig kloridoppløsning, omfattende å bringe den vandige oppløsning i kontakt med en organisk fase inneholdende en organofosfor-forbindelse som ekstraksjonsmiddel for treverdige jern og minst 40 volumprosent av en langkjedet alifatisk forbindelse, separerer den jernbundne organiske fase fra den vandige oppløsning og gjenekstrahere jernet fra den jernbundne organiske fase ved å bringe den i kontakt med vann eller ansyret vann, slik at der fås en vandig jernkloridoppløsning.

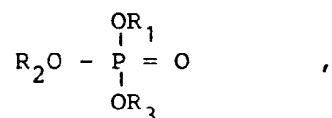
På grunn av det høye alkoholinnhold av den organiske fase kan jern gjenekstraheres med en liten mengde vann.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

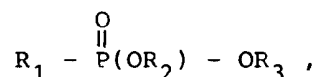
Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til å separere treverdig jern fra en vandig kloridoppløsning, hvor den vandige oppløsning bringes i kontakt med en organisk fase inneholdende

en organofosfor-forbindelse valgt blant

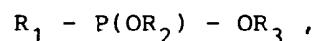
fosforsyreestere med formel



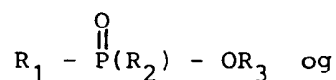
fosfonsyreestere med formel



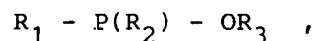
fosfonsyrlingestere med formel



fosfinsyreestere med formel



fosfinsyrlingestere med formel



hvor  $R_1$ ,  $R_2$  og  $R_3$  betegner de samme eller forskjellige usubstituerte eller substituerte hydrokarbongrupper,

en alifatisk alkohol med 8-16 karbonatomer,

og eventuelt et inert organisk oppløsningsmiddel,

hvorved der fremstilles en jernbunden organisk fase, og hvor denne jernbundne organiske fase skilles fra den vandige oppløsning og jern igjen ekstraheres fra den jernbundne organiske fase ved at denne bringes i kontakt med vann eller syreholdig vann for å gi en vandig jernkloridoppløsning.

En slik fremgangsmåte er beskrevet i US-PS 3 832 165.

Denne kjente prosess gjelder selektiv ekstraksjon av treverdig jern fra en vandig kloridoppløsning inneholdende mangan og oppnådd ved lutning av manganholdige dyphavs-moduler med saltsyre; denne oppløsning kunne enn videre inneholde nikkel, kobber, kobolt, bly og sink. Ved prosessen gjør man bruk av en organisk fase som kan inneholde en langkjedet alifatisk alkohol som middel til å forhindre dannelsen av en emulsjon.

153306

2

I det tilfelle brukes ikke større mengde av langkjedet alifatisk alkohol enn hva som skal til for å forhindre dannelsen av en emulsjon. Således brukes i alminnelighet ikke mer enn ca. 25 volumprosent av den organiske fase og fortrinnsvis ca. 2-20 volumprosent, idet det mest foretrukne innhold er lik eller mindre enn ca. 15 volumprosent.

Den kjente fremgangsmåte har ulempen av å behøve en forholdsvis stor mengde gjenekstraksjonsmiddel (vann eller syreholdig vann) til å gjenekstrahere jernet fra den organiske fase, noe som har en ugunstig virkning på installasjons- og driftsomkostningene når det gjelder gjenekstraksjonen. Videre fås til slutt en temmelig oppspedd vandig oppløsning av jernklorid, noe som har ugunstig virkning på installasjons- og driftsomkostningene når det gjelder den videre behandling, f.eks. pyrohydrolyse av denne vandige oppløsning.

Med fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen unngås disse ulemper.

Til formålet benyttes ifølge oppfinnelsen en organisk fase som inneholder minst 40 volumprosent av den langkjedede alifatisk alkohol.

Således ble det funnet av søkerne at den langkjedede alifatisk alkohol i dette tilfelle ikke bare virker som et middel til å minske dannelsen av en emulsjon, men også virker som et ekstraksjonsmiddel for det treverdige jern, et middel som adskiller seg fra organofosforforbindelsen ved at det kan befris for sin jernbinding med en meget mindre mengde gjenekstraksjonsmiddel.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen gjør det mulig å dra maksimal fordel av denne spesielt interessante egenskap hos den langkjedede alifatisk alkohol.

Fortrinnsvis gjør man bruk av en organisk fase som ikke inneholder mer enn ca. 55 volumprosent langkjedet alifatisk alkohol, da det ble funnet at et innhold høyere enn ca. 55 % fører til temmelig høy viskositet av den organiske fase og ganske betydelig tap av alkohol.

Det er også gunstig å benytte en organisk fase som inneholder 10 - 50 volumprosent av organofosforforbindelsen, for hvis den inneholder mindre enn ca. 10 prosent av organofosforforbindelsen, får den liten ekstraksjonsevne.

Den organiske fase kan inneholde fra 0 til omtrent 50 volumprosent av et inert oppspedningsmiddel, fordelaktig et alifatisk oppløsningsmiddel som f.eks. kerosen.

Som langkjedet alifatisk alkohol inneholdende 8 til 16 karbonatomer kan hensiktsmessig benyttes isodecanol, som foretrekkes, og de alkoholer som nevnes i spalte 6, linje 23-27 av det nevnte US-PS 3 832 165.

Organofosforforbindelsen velges som angitt blant fosforsyreestere med formelen



fosfonsyreestere med formelen



fosfonsyrlingestere med formelen



fosfinsyreestere med formelen



og fosfinsyrlingestere med formelen



hvor  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  og  $\text{R}_3$  betegner de samme eller forskjellige usubstituerte eller substituerte hydrokarbongrupper.

Som fosforsyreestere ifølge formel (I) kan benyttes slike som er beskrevet og nevnt i spalte 4, linje 17-38 i det nevnte US-PS 3 832 165.

Som fosfonsyreestere med formel (II) kan fordelaktig benyttes slike som er beskrevet og nevnt i DE-OS 22 32 460 og i GB-PS 1 428 278.

153306

4

Som fosfinsyreestere med formel (IV) kan fordelaktig benyttes slike som er beskrevet og nevnt i DE-OS 23 15 849 og det nevnte GB-PS 1 428 278.

$\text{Cl}^-$ -ion-innholdet i den vandige utgangsuppløsning er fortrinnsvis lik eller høyere enn ca. 105 g/l; ellers blir fordelingskoeffisienten for jern mellom organisk fase og vandig fase for liten.

HCl-innholdet i den vandige utgangsuppløsning er fortrinnsvis lik eller høyere enn 18 g/l. Ellers blir samekstraksjonen av andre elementer sammen med jernet, f.eks. av sink, temmelig betydelig.

Surhetsgraden av gjenekstraksjonsmiddelet (vann eller syreholdig vann) er fordelaktig akkurat tilstrekkelig til å unngå hydrolyse av jernkloridet. I de fleste tilfeller kan man bruke et gjenekstraksjonsmiddel med en pH mellom ca. 0,8 og ca. 7. Som syreholdig vann brukes fortrinnsvis vann inneholdende HCl.

Det kan være nyttig å utføre gjenekstraksjonen etter en forutgående vask av den organiske fase med en liten mengde vann, noe som gjør det mulig etter gjenekstraksjonen å få et renere og mindre surt eluat. Denne vannmengde bør være så liten at det oppnådde vaskevann inneholder minst 105 g/l  $\text{Cl}^-$ -ioner og minst 18 g/l HCl.

Inneholder den vandige utgangsuppløsning minst ett av elementene Zn, Cu, Mn, Co og Ni, blir jernet separert fra disse elementer ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Inneholder den vandige utgangsuppløsning dessuten seksverdig molybden og/eller femverdig vanadium, blir disse sammen med jernet skilt fra de nevnte elementer ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er særlig nyttig for behandling av vandige kloridoppløsninger som inneholder minst 10 g/l treverdig jern. For behandling av vandige kloridoppløsninger som inneholder mindre enn 10 g/l treverdig jern, er den ovennevnte kjente fremgangsmåte som gjør bruk av en organisk fase inneholdende akkurat nok langkjedet alkohol til å unngå emulsjonsdannelse, også egnet. Således kan jernekstraksjon fra de

sistnevnte oppløsninger utføres med en organisk fase med lav konsentrasjon av organofosfor-forbindelsen, f.eks. 10 volumprosent tributylfosfat. Nu er det funnet at den jernholdige organiske fases tilbøyelighet til å holde på sitt jern når det bringes i kontakt med et vandig gjenekstraksjonsmiddel, avtar med avtagende konsentrasjon av organofosforforbindelsen i den organiske fase.

De følgende eksempler vil gjøre fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen såvel som dens fordeler bedre forståelige.

#### Eksempel 1

Dette eksempel befatter seg med separasjon av treverdig jern fra en vandig kloridoppløsning ved en fremgangsmåte ifølge tidligere teknikk, dvs. ved å gjøre bruk av en organisk fase som inneholder akkurat nok langkjedet alifatisk alkohol til å unngå dannelsen av emulsjon i forbindelse med ekstraksjonen.

Utgangsolpløsningen inneholder, regnet i g/l:  $24 \text{ Fe}^{3+}$ , 0,6 Zn, 4,5 Cu, 110 Mn, 0,8 Co, 4,2 Ni, 20 HCl.

Man gjør bruk av en organisk fase sammensatt av 40 volumprosent tributylfosfat (TBP), 20 volumprosent isodekanol og 40 volumprosent kerosen.

Ekstraksjonen utføres i motstrøm i 5 trinn med et forhold organisk fase : vandig fase lik 1,2:1.

Dette gir en jernbundet organisk fase og et raffinert som inneholder, regnet i g/l:  $0,1 \text{ Fe}^{3+}$ , 0,63 Zn, 4,73 Cu, 115,2 Mn, 0,84 Co, 5,15 Ni, 4 HCl.

Jernet gjenekstraheres fra den organiske fase med vann i motstrøm i 6 trinn og med et forhold organisk fase : vandig fase lik 2,5:1.

Dette gir en regenerert organisk fase og et eluat inneholdende, regnet i g/l:  $59,17 \text{ Fe}^{3+}$ , 0,004 Zn, 0,002 Cu, 1,47 Mn, 0,002 Co, 0,001 Ni, 35,41 HCl. Den regenererte organiske fase inneholder, regnet i g/l:  $0,23 \text{ Fe}^{3+}$ , 0,002 Mn og 1,34 HCl.

#### Eksempel 2

Dette eksempel befatter seg med separasjon av treverdig jern fra en vandig kloridoppløsning ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Utgangsolpløsningen er den samme som i eksempel 1.

153306

6

Man gjør bruk av en organisk fase sammensatt av 20 volumprosent TBP, 50 volumprosent isodekanol og 30 volumprosent kerosen.

Ekstraksjonen utføres i motstrøm i 5 trinn med et forhold organisk fase : vandig fase lik 1,35:1.

Dette gir en jernbundet organisk fase og et raffinat inneholdende, regnet i g/l: 0,15  $\text{Fe}^{3+}$ , 0,63 Zn, 4,75 Cu, 115,2 Mn, 0,85 Co, 5,15 Ni, 6,5 HCl.

Jernet gjenekstraheres fra den organiske fase med vann i motstrøm i 5 trinn og med et forhold organisk fase : vandig fase lik 6:1.

Dette gir en regenerert organisk fase og et eluat som inneholder, regnet i g/l: 105,9  $\text{Fe}^{3+}$ , 0,003 Zn, 0,002 Cu, 2,22 Mn, 0,001 Ni, 58,47 HCl. Den regenererte organiske fase inneholder, regnet i g/l: 0,20  $\text{Fe}^{3+}$ , 0,001 Mn, 1,87 HCl.

Når en sammeligner resultatene ifølge eksempel 1 og 2, vil det bemerkes at der ble oppnådd praktisk talt samme ekstraksjonsutbytter (Fe-innhold i raffinatene) og praktisk talt samme gjenekstraksjonsutbytter (Fe-innhold i regenererte organiske faser).

For å oppnå dette behøvde man i det annet eksempel bare å benytte 12 % mer organisk fase for ekstraksjonen enn i det første tilfelle, skjønt TBP-innholdet i den organiske fase som ble brukt i det annet tilfelle, bare var 50 % av hva som ble brukt i det første tilfelle, noe som beviser at isodecanol virker som et ekstraksjonsmiddel.

Derimot var det i det annet tilfelle mulig å bruke 53 % mindre vann enn i det første for gjenekstraksjonen, som ennvidere ble utført med ett trinn mindre i annet tilfelle enn i første, noe som beviser at isodecanol meget lettere kan befris for sitt jerninnhold enn TBP.

### Eksempel 3

En jernbundet organisk fase maken til den som ble oppnådd i eksempel 2, vaskes med vann i ett trinn og med et forhold organisk fase: vandig fase lik 30:1. Dette gir en vasket organisk fase og et vaskevann inneholdende, regnet i g/l: 73  $\text{Fe}^{3+}$ , 17,2 Mn og 110 HCl.

Jern ble gjenekstrahert fra den vaskede organiske fase med vann i motstrøm i 5 trinn og med et forhold organisk fase : vandig fase lik 6:1.

Dette gir en regenerert organisk fase og et eluat inne-

holdende, regnet i g/l:  $88,02 \text{ Fe}^{3+}$ ,  $0,002 \text{ Zn}$ ,  $0,001 \text{ Cu}$ ,  $0,001 \text{ Ni}$ ,  $0,43 \text{ Mn}$ ,  $37 \text{ HCl}$ .

Når en sammenligner resultatene av eksemplene 2 og 3, vil det bemerkes at eluatets HCl- og manganinnhold kan reduseres vesentlig ved at den bundne organiske fase vaskes med en liten mengde vann før den egentlige gjenekstraksjon utføres.

#### Eksempel 4

Dette eksempel befatter seg med separasjon av treverdig jern og seksverdig molybden fra en vandig kloridoppløsning ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Utgangsuppløsningen inneholder, regnet i g/l:  $26,88 \text{ Fe}^{3+}$ ,  $0,201 \text{ Mo}^{6+}$ ,  $0,173 \text{ V}^{4+}$ ,  $121,1 \text{ Mn}$ ,  $22,3 \text{ HCl}$ .

Den organiske fase er maken til den i eksempel 2.

Ekstraksjonen utføres i motstrøm i 6 trinn og med et forhold organisk fase : vandig fase lik 1,35:1.

Dette gir en organisk fase bundet med jern og molybden, og et raffinat inneholdende, regnet i g/l:  $0,047 \text{ Fe}^{3+}$ ,  $0,004 \text{ Mo}^{6+}$ ,  $0,154 \text{ V}^{4+}$ ,  $119,8 \text{ Mn}$ ,  $4,42 \text{ HCl}$ .

Den jern- og molybdenbundne organiske fase vaskes med vann i ett trinn og med et forhold organisk fase : vandig fase lik 30:1.

Dette gir en vasket organisk fase og et vaskevann inneholdende i g/l:  $84,04 \text{ Fe}^{3+}$ ,  $0,450 \text{ Mo}^{6+}$ ,  $0,264 \text{ V}^{4+}$ ,  $20,16 \text{ Mn}$ ,  $108,6 \text{ HCl}$ .

Den vaskede organiske fase inneholder, regnet i g/l:  $17,07 \text{ Fe}^{3+}$ ,  $0,131 \text{ Mo}^{6+}$ ,  $0,005 \text{ V}^{4+}$ ,  $0,29 \text{ Mn}$ ,  $9,62 \text{ HCl}$ .

Jernet gjenekstraheres fra den vaskede organiske fase ved å behandles i motstrøm med vann i 6 trinn og med et forhold organisk fase : vandig fase lik 5:1.

Dette gir en jernfattig organisk fase og et eluat inneholdende, regnet i g/l:  $84,3 \text{ Fe}^{3+}$ ,  $0,405 \text{ Mo}^{6+}$ ,  $0,020 \text{ V}^{4+}$ ,  $1,44 \text{ Mn}$ ,  $38,87 \text{ HCl}$ .

Den jernfattige organiske fase inneholder, regnet i g/l:  $0,21 \text{ Fe}^{3+}$ ,  $0,05 \text{ Mo}^{6+}$ ,  $0,001 \text{ V}^{4+}$ ,  $0,001 \text{ Mn}$ ,  $1,85 \text{ HCl}$ .

Utbyttet av gjenekstraksjonen av jern er 99,8 %, noe som er rikelig tilstrekkelig. Utbyttet av gjenekstraksjonen av molybden er bare 62 %, noe som kan skape problemer ved resirkuleringen av den organiske fase.

En fremgangsmåte til å øke utbyttet av gjenekstraksjonen av molybden samtidig med at der sikres dannelse av et konsentrert

153306

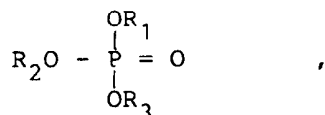
8

eluat, danner gjenstand for søkerens samtidig inngitte norske patentsøknad nr. 80 2390.

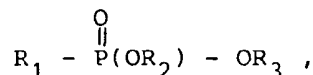
P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til å separere treverdig jern fra en vandig kloridoppløsning, hvor den vandige oppløsning bringes i kontakt med en organisk fase inneholdende

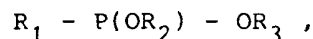
en organofosfor-forbindelse valgt blant  
fosforsyreestere med formel



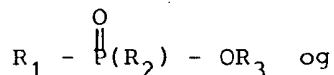
fosfonsyreestere med formel



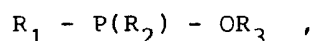
fosfonsyrlingestere med formel



fosfinsyreestere med formel



fosfinsyrlingestere med formel



hvor  $R_1$ ,  $R_2$  og  $R_3$  betegner de samme eller forskjellige usubstituerte eller substituerte hydrokarbongrupper, en alifatisk alkohol med 8-16 karbonatomer, og eventuelt et inert organisk oppløsningsmiddel, hvorved det fremstilles en jernbunden organisk fase, og hvor denne jernbundne organiske fase skilles fra den vandige oppløsning og jern igjen ekstraheres fra den jernbundne organiske fase ved at denne bringes i kontakt med vann eller syreholdig vann for å gi en vandig jernkloridoppløsning,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den anvendte organiske fase inneholder minst 40 volumprosent av den alifatiske alkohol.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i - s e r t v e d at der anvendes en organisk fase som inneholder 40-55% av den alifatiske alkohol, 10-60% av organofosfor-forbindelsen og 0-50% av det inerte organiske oppløsningsmiddel.
3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at isodecanol anvendes som den alifatiske alkohol.
4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, 2 eller 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at tributylfosfat anvendes som organofosfor-forbindelsen.
5. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 1-4, k a r a k t e r i s e r t v e d at kerosen anvendes som det inerte organiske oppløsningsmiddel.
6. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 1-5, k a r a k t e r i s e r t v e d at den organiske fase før gjenekstraksjonen av jernet utføres, vaskes med en så liten mengde vann at det fremkomne vaskevann inneholder minst 105 g/l  $\text{Cl}^-$ -ioner og minst 18 g/l HCl.