

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 761968 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 761968

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C23G

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **06.07.1976**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **06.07.1976**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **22.01.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

21.07.1975 JP 50-89433

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Solex Research Corporation of Japan, No. 1-12-30, Sagisu Minami Fukushima-ku, Osaka, Japan, JAPANI, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Watanabe, Morio, Japan, JAPANI, (JP)

2 •Nishimura, Sanji, Japan, JAPANI, (JP)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä happojäteliuosten käsittelymiseksi

Förfarande för behandling av syraavfallslösningar

Solex Research Corporation of Japan, No. 1-12-30, Sagisu Minami, Fukushima-Ku,
Osaka, Japani

Menetelmä happojäteliuosten käsittelymiseksi - Förfarande för behandling av
syraavfallslösningar

Aikaisemmin on kehitetty eri menetelmiä metalliaineiden ja -esineiden käsittelyyn tarkoitettujen happojäteliuosten käsittelymiseksi, esimerkiksi ruostumattoman teräksen peittausjäteliuoksen käsittelymiseksi, kuten japanilaisessa nähtäväksi pannussa patenttihakemuksessa Sho-48-83097 on esitetty. Tämän menetelmän mukaan yksiarvoinen epäorgaaninen happo poistetaan vesiliuoksesta, joka sisältää mainitun yksiarvoisen epäorgaanisen hapon metallisuoloja. Tätä varten liuoksen rikkihappopitoisuutta säädetään siten, että sen pitoisuus on vähintään yhtä suuri kuin metallin ja liuos saatetaan sitten kosketukseen yhdisteen, joka pystyy muodostamaan liitännäistuotteen mainitun epäorgaanisen hapon kanssa, orgaanisen liuoksen kanssa epäorgaanisen hapon uuttamiseksi orgaaniseen faasiin. Tarkemmin sanottuna, käsiteltäessä happojäteliuosta, jota on käytetty ruostumattoman tai happoa kestävä teräksen peittauksessa, lisätään se määrä rikkihappoa, joka on ekvivalenttinen liuoksessa olevan metallin kanssa, jonka jälkeen suoritetaan uutto orgaanista faasia käyttäen, joka sisältää 25 % kerosiinia ja 75 % tributyylifosfaattia ja lopuksi orgaanisessa faasissa oleva happo pestään pois vedellä ja palautetaan happopesukylpyyn. Hapon loppuosa ja molybdeeni sekä muut metallit ovat natriumhydroksidiliuoksella

puhdistusvaiheen poistuvassa orgaanisessa faasissa. Orgaaninen faasi palaute-
taan uudelleenkäyttöä varten uutovaiheeseen.

Edellä esitetyssä, aikaisemmassa menetelmässä on kuitenkin pahoja epäkoh-
tia, hapon vähäinen talteenotto, esimerkiksi raudan kanssa yhdistetyn fluori-
vetyhapon, pieni typpihapon ja fluorivetyhapon jakautumissuhde, suurimittaiset
rakenteet, lietteen kasvanut määrä sakkojen CaF_2 ja $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ muodostumisen
vuoksi, jos liuos neutraloidaan $\text{Ca}(\text{OH})_2$:lla hapon poistamisen jälkeen, arvokka-
den metallien kuten nikkelin, kromin ja molybdeenin suuret talteenottokustannu-
set sulattamallaan heikosta laadusta johtuen lietteessä ja FeCl_3 :n saman-
aikainen uuttautuminen, kuten kuvissa 14 ja 15 on osoitettu, HNO_3 :n ja HF :n
kanssa, kun suolahappoa käytetään rikkihapon asemasta vetyionipitoisuuden
säättämiseksi.

Esiteltävän keksinnön avulla voidaan poistaa edellä mainitut tavanomaisen
prosessin vaikeudet ja saadaan menetelmä happojäteliuosten käsittelyä, joita
on käytetty metallimateriaalien ja -esineiden peittämiseen sekä mineraa-
lihapon fraktioivaksi talteenottamiseksi. Lisäksi tämän keksinnön avulla voi-
daan tehokkaasti ottaa talteen orgaaniset liuottimet, joita on käytetty happo-
jäteliuosten käsittelyssä ja suorittaa myös tehokkaasti raudan talteenotto,
joka on uutettu käsittelyn aikana.

Tarkemmin sanottuna esiteltävän keksinnön mukaisesti orgaanista liuotinta
(A) lisätään ensimmäiseen vaiheeseen happojäteliuoksessa olevan raudan uuttami-
seksi ja talteenottamiseksi orgaaniseen faasiin, suolahappoa lisätään saatuun
jäteliuokseen, joka ei sisällä Fe-ioneja, toisessa vaiheessa uutettavien,
dissosioitumattomien happojen (HF ja HNO_3) muodostamiseksi korvaamalla jonkin
verran NO_3^- ja F^- ryhmistä jäljellä olevissa metallisuoloissa Cl^- ioneilla ja
vetyionipitoisuuden suurentamiseksi. Sitten orgaanista liuotinta (B) lisätään
haluttujen mineraalihappojen uuttamiseksi ja talteenottamiseksi ja kolmannessa
vaiheessa lisätään orgaanista liuotinta (C) toisessa vaiheessa käsiteltyyn jä-
teliuokseen muiden haluttujen mineraalihappojen uuttamiseksi ja talteenottami-
seksi, jolloin orgaaniset liuottimet (A), (B) ja (C) regeneroidaan vastaavissa
vaiheissa.

Kun happojäteliuoksessa ylimäärin olevat Fe-ionit on muutettu Fe^{3+} -ioneik-
si, edelläesitettyä orgaanista liuotinta (A) käytetään Fe-ionien uuttamiseen
orgaaniseen faasiin ja jäteliuoksessa olevan hapon talteenottamiseen. Orgaa-
niseen faasiin uutetut Fe-ionit pelkistetään heikosti saattamalla ne koske-
tukseen pelkistäviä aineita kuten Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , NaCl , NaNO_2 ja N_2H_4 sisäl-
tävän liuoksen kanssa takaisinuoton saamiseksi mahdolliseksi. Takaisinuu-
toliuoksessa oleva Fe otetaan talteen elektrolyysin avulla metallisena rautana.
Täten otetaan Fe-ionit ja hapot talteen Fe-ioneja sisältävästä happojäteliuok-
sesta.

Tätä keksintöä esitellään seuraavassa yksityiskohtaisesti piirrosten avulla, jolloin

kuvio 1 ja kuvio 2 esittävät esiteltävän keksinnön yleistä vuokaaviota,

kuvio 3 on graafinen kuvio esittäen Fe-uuton tasapainokäyrää ensimmäisessä vaiheessa,

kuvio 4 on graafinen kuvio esittäen raudan takaisinuutto-tasapainokäyrää ensimmäisessä vaiheessa,

kuvio 5 on graafinen kuvio esittäen Fe-uuton tasapainokäyrää neljännessä vaiheessa;

kuvio 6 on graafinen kuvio esittäen raudan takaisinuuton tasapainokäyrää neljännessä vaiheessa,

kuvio 7 on graafinen esitys, jossa verrataan HNO_3 -uuttoa ennen Fe-uuttoa ja Fe-uuton jälkeen,

kuvio 8 on graafinen esitys, jossa verrataan HF-uuttoa ennen Fe-uuttoa ja Fe-uuton jälkeen,

kuvio 9 on graafinen kuvio esittäen HF-pesun tasapainokäyrää toisessa vaiheessa,

kuvio 10 on graafinen kuvio esittäen HF-uuton tasapainokäyrää kolmannessa vaiheessa,

kuvio 11 on graafinen kuvio esittäen HF-takaisinuuton tasapainokäyrää kolmannessa vaiheessa,

kuvio 12 on graafinen kuvio esittäen Fe-uuton tasapainoa heikossa happoliuoksessa rikkihapon regenerointivaiheessa,

kuvio 13 on graafinen kuvio esittäen Fe-uuton tasapainoa voimakkaassa happoliuoksessa rikkihapon regenerointivaiheessa,

kuvio 14 on graafinen kuvio esittäen HCl-uuttokäyrää,

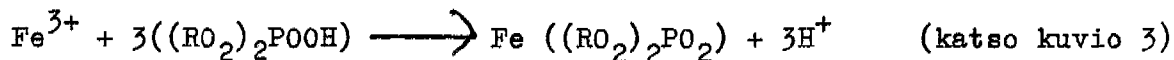
kuvio 15 on graafinen kuvio esittäen HNO_3 -pitoisuuden ja HCl-uuton välistä suhdetta,

kuvio 16 on graafinen kuvio esittäen HNO_3 -uuttoa toisessa vaiheessa,

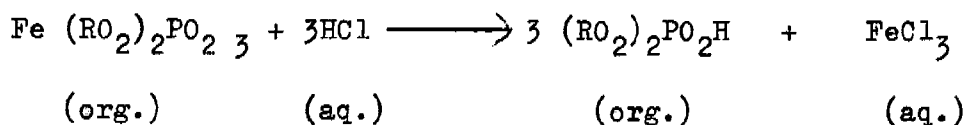
kuvio 17 on graafinen kuvio esittäen HNO_3 -pesua toisessa vaiheessa.

Ensimmäisessä uutovaiheessa happojäteliuos (W), jota on käytetty metallimateriaalien tai -esineiden peittauksessa ja joka sisältää suuria määriä raskaiden metallien ioneja, saatetaan kosketukseen ja sekoitetaan liuoksen (A) kanssa, joka sisältää dialkyylifosforihappoa kuten D_2EHPA (dietyyliheksyyli-fosforihappo) ja H_2DBP tai näiden seosta yhdessä pienen määrän kanssa karboksyylihappoa aktiivisia H-atomeja sisältävässä orgaanisessa liuottimessa, jolloin yhdisteet valitaan siten, että ne ovat mahdollisimman sopivia reagoimaan yleisimpien Fe-ionien kanssa Fe-ionien uuttamiseksi orgaaniseen faasiin Fe-ionien ja H-ionien ionienvaihdon avulla ja siten rautaan liittyneet yksiarvo-

set anionit vapautuvat uutettaviksi vapaata happoa vastaavasti, josta aiheutuu mineraalihappojen parantunut uutettavuus seuraavassa uutostavaiheessa. Esiintyvä reaktio voidaan ilmaista seuraavan yhtälön avulla:

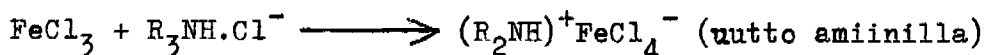
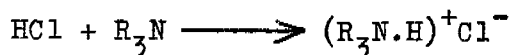
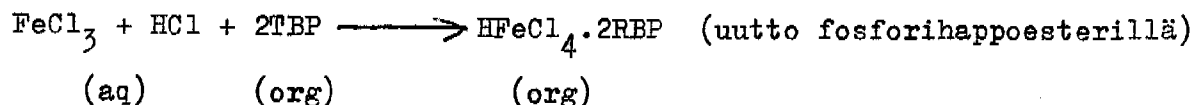


Edelleen orgaaniseen faasiin uutetut Fe-ionit saatetaan kosketukseen ja sekoitetaan pesuvaiheessa pelkistäviä aineita sisältävän liuoksen kanssa, kuten 2M NaCl-liuoksen, 2M NaCl + 0,1M Na₂SO₃-liuoksen, 1M NaCl + 0,5 M NaNO₂-liuoksen ja pieniä määriä Na₂H₄:ää sisältävän liuoksen kanssa niin, että helpoitetaan Fe-ionien takaisinuuttautumista seuraavassa pesuvaiheessa, kuten kuvio 4 voidaan nähdä ja saatetaan sitten kosketukseen pesuliuoksen kuten HCl-liuoksen kanssa suuren Fe-pitoisuuden omaavan liuoksen saamiseksi ja orgaanisen liuottimen (A) regeneroimiseksi yhtälön mukaisesti:



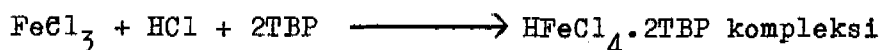
Seuraavassa elektrolyysivaiheessa otetaan rauta talteen elektrolyysin avulla pesuliuoksesta ja liuos itse regeneroidaan jatkokäyttöä varten ja Fe otetaan talteen elektrolyyttisenä rautana tai rautaoksidgeina (katso kuvio 4).

Myös, kuten kuviossa 4 on esitetty, tapauksessa, jossa Fe-ionien pitoisuus pesuliuoksessa on pieni, saatetaan liuos kosketukseen orgaanisen liuottimen (D) kanssa, joka sisältää fosforihappoesteriä, kuten TBP, TOP, DBBP ja TOPO tai orgaanisen liuottimen kanssa, joka sisältää primääristä, sekundääristä, tertiääristä tai kvaternääristä amiinia, esimerkiksi "Primene" (kauppanimi, primäärinen amiini valmistaa Röhm & Haas,) "Amberlite" (kauppanimi, sekundäärinen amiini valmistaa Röhm & Haas), "Alamine" (kauppanimi, tertiäärinen amiini valmistaa General Mills) ja "Aliquat" (kauppanimi, kvaternäärinen amiini valmistaa General Mills) raudan uuttamiseksi kompleksisena yhdisteenä seuraavien kaavojen mukaan ja Fe-kompleksiyhdiste palautetaan takaisinuuttavaiheeseen.



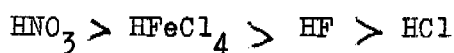
Orgaaniseen faasiin uutettu Fe saatetaan kosketukseen veden kanssa sen poistamiseksi orgaanisesta liuottimesta (D) (katso kuvaa 4) ja suuren väkevyyden omaavan $\text{FeCl}_3 \cdot \text{HCl}$ -liuoksen saamiseksi, joka johdetaan Fe-HCl-talteenotto-vaiheeseen.

Toisaalta suolahappoa lisätään happojäteliuokseen, josta Fe-ionit on poistettu, määrä, joka riittää muuttamaan jäljellä olevat raskasmetalli-ionit erilaisiksi kemiallisiksi aineosiksi ja vetyionipitoisuuden suurentamiseksi halutun mineraalihapon uuton helpottamiseksi. Sitten toisessa uutosvaiheessa täten saatu seos sekoitetaan orgaanisen liuottimen (B) kanssa, joka sisältää fosforihappoesteriä, kuten TBP (tributyylifosfaattia), TOPO ja TOP sekä primäärisiä, sekundäärisiä ja tertiäärisiä amiineja ja kvaternäärisiä ammoniumkloridi-tyyppisiä liuottimia mineraalihapon kuten HNO_3 :n ja HF:n liitännäistuotteiden muodostamiseksi ja mainitun hapon uuttamiseksi orgaaniseen faasiin eroittaen sen happojätteistä. Reaktio voidaan lausua seuraavan yhtälön avulla:



Tyypihapon ja fluorivetyhapon uuttamiset toisessa vaiheessa ovat huomattavasti erilaisia jos Fe-ioni on läsnä ja jos Fe-iona ei ole läsnä, kuten kuvioista 7 ja 8 voidaan nähdä. Tässä suhteessa esiteltävä keksintö omaa merkittävän ominaisuuden.

Orgaanisen liuottimen (B) avulla suoritettu uutto tapahtuu seuraavassa järjestyksessä:

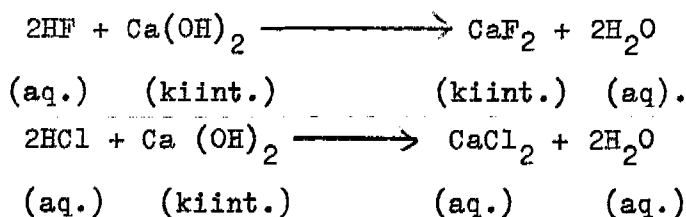


niin, että japanilaisen nähtäväksi pannun patenttiesitteen Sho 48-83097 mukaan lisätään rikkihappoa FeCl_3 :n muodostumisen estämiseksi fluorivetyhappoa uutettaessa.

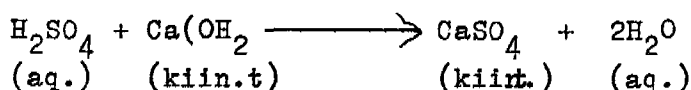
Esiteltävän keksinnön mukaan Fe-ioni uutetaan ensimmäisessä uutosvaiheessa ja vieläpä suolahappoa käytettäessä ei esiinny FeCl_3 :n muodostumista. HCl on helpompi poistaa kuin H_2SO_4 ja HCl:n lisäys stökiometrisessä määrässä on riittävä (rikkihapon tapauksessa tarvitaan vähintään 1,2-kertainen stökiometrinen määrä).

Vaikkakin HCl:n hinta on noin 4 kertaa korkeampi kuin H_2SO_4 :n, voidaan neutraloinnissa HNO_3 :n ja HF:n uuttamisen jälkeen käyttää kalsiumkarbonaattia tai kalsiumhydroksidia niin, että säästetään neutralointikustannuksissa.

Seuraavat kaavat esittelevät neutralointiprosesseja:



Jos rikkihappoa käytetään suolahapon asemasta



muodostuu CaSO_4 :n liete yhdisteen pienestä liukoisuudesta johtuen, mikä vaatii kalliin lisäkäsittelyn. Lietteessä olevien metallien talteenottokustannukset sulattamalla kasvavat mukanasaostuneiden metallihydroksidien laatuasteen alentuessa. Jos suolahappoa käytetään samaan tarkoitukseen, CaCl_2 :n liukoisuus on suuri, jolloin liete muodostuu vain metallihydroksideista, joihin ei kuulu Ca. Täten metallien talteenotto saostuneista metallihydroksideista sulattamalla on helppoa ja on huomattavasti edullisempaa kuin H_2SO_4 -prosessi.

Japanilaisen nähtäväksi pannun patenttiansomuksen Sho 48-83097 mukaisessa menetelmässä lisätään ensin kalsiumhydroksidia F^- -ionin kanssa ekvivalenttimäärä ja NaOH:ta käytetään sitten neutralointiin, mutta tämä menetelmä johtaa lisäkustannuksiin, koska NaOH on 10 kertaa kalliimpaa kuin $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Esiteltävässä keksinnössä, poistettaessa Fe-ionit ensimmäisessä vaiheessa, muodostuu uutettavaa vapaata fluorivetyhappoa Fe-metallikompleksin Fe-ionin kanssa liittyneestä F^- -ionista ja H^+ -ionista vesiliuoksessa ja HF uuttautuu lähes täysin toisessa poistovaiheessa. Täten CaF_2 -lietettä ei voi muodostua neutralointivaiheessa. Vain vähäistä laitteiston korrosiota tai ympäristön saastumista esiintyy, koska muodostuneen fluorikaasun määrä sulatusprosessissa alenee ja samoin kustannukset. Myös metallien, kuten nikkelin ja kromin määrät kasvavat metallihydroksideissa alentaen täten metallien talteenottokustannuksia sulattamalla.

Orgaaniset liuottimet (B) ovat fosforihapon estereitä, mukaanluettuina TBP, TOP ja TOPO. Näistä TBP on tyypillinen. Niitä käytetään 50-75-prosentin pitoisuusalueella ja useimmiten kerosiinilla laimennettuina. Matalat lämpötilat ovat hieman edullisempia uuttauksessa, mutta eivät paljon. Kahden liuoksen tilavuussuhde määräytyy kyseessä olevan happotähteen mineraalihapon ja orgaanisen liuoksen TBP:n pitoisuuksien mukaan. Yleensä moniasteisessa uuttauksessa tarvitaan 6-10 vaihetta.

Orgaaniseen faasiin uutetut mineraalihapot, kuten HF ja HNO_3 , eroitetaan pesuvaiheessa uutoksista pelkästään pesemällä talteenotetulla happoliuoksella (liuos, jonka jakautumissuhde on suuri esimerkiksi typpihappoa uutettaessa).

ja voidaan ne ottaa talteen uudelleenkäytettäväksi poistovaiheessa sekoittamalla veteen yhdessä orgaanisen liuottimen (B) regeneroinnin kanssa. Tässä pesussa HF pestään pois orgaanisesta faasista, jolloin vain HNO_3 jää orgaaniseen faasiin.

Kuviosta 9 voidaan nähdä, että korkeamman lämpötilan tasapainokäyrä on matalamman lämpötilan tasapainokäyrän yläpuolella, joten korkeammassa lämpötiloissa tapahtuu tehokkaampi pesu. Tämän vuoksi on edullisempaa käyttää korkeampia lämpötiloja kuin 50°C ja TBP:n ja TOP:n häviöt höyrynpaineen kasvun vuoksi ovat häviävän vähäiset. HF:n pesuliuos on HNO_3 :n ja HF:n seos ja voidaan siten johtaa suoraan happoseostankkiin. Toistettaessa toinen vaihe, HNO_3 :n ja HF:n uutto ja pesu, täten vain HNO_3 , jonka jakautumiskerroin on suurempi, joutuu orgaaniseen liuottimeen (B), joka saatetaan kosketukseen veden kanssa typpihapon talteenottamiseksi ja palautetaan sitten toiseen vaiheeseen, kun taas talteenotettu HNO_3 palautetaan happopeittausvaiheeseen.

Kolmannessa uutosvaiheessa toisesta uutosvaiheesta tuleva happojäteliuos saatetaan kosketukseen ja sekoitetaan orgaanisen liuottimen (C) kanssa, joka sisältää fosforihapon estereitä, kuten TBP, TOP, TOPO, jotka muodostavat liitännäistuotteita kyseessä olevan mineraalihapon kanssa haluttujen mineraalihappojen uuttamiseksi orgaaniseen faasiin. Orgaaninen liuotin otetaan sitten talteen eroittamalla membraaninlävitse happojäteliuoksesta ja jäteliuos neutraloidaan raskaiden metallien, kuten nikkelin ja kromin, poistamiseksi hydroksidina ennen sen johtamista poistoputkeen.

Orgaaniseen faasiin uutettu mineraalihappo eroitetaan muista uutteista pesuvaiheessa ja siirretään poistovaiheeseen saattamalla kosketukseen sekoittamalla veden kanssa ja samanaikaisesti orgaaninen liuotin (C) regeneroidaan uudelleenkäyttöä varten mineraalihapon (ii) uuttamiseksi.

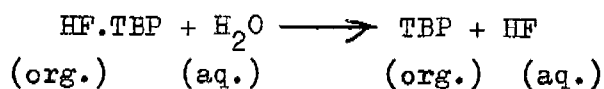
Pesuliuokseen, jos sitä toistuvasti käytetään toisessa uutosvaiheessa, mihin lähes kaikki HNO_3 on uutettu, kerääntyy fluorivetyhappoa. Täten HF eroitetaan helposti kolmannessa uutosvaiheessa orgaanisella liuottimella (C) fluorivetyhapon uutoksen suuresta jakautumiskertoimesta johtuen.

Kuviossa 10 on esitetty fluorivetyhapon uutoksen tasapainokäyrä ja kuviossa 11 on esitetty fluorivetyhapon takaisinuuton tasapainokäyrä veden kanssa. Täten fluorivetyhappoa uutettaessa raffinaatti on liuos, joka sisältää vain MeCl_2 :ta ja tämä johdetaan sitten neutralointivaiheeseen.

TBP:llä suoritettun uuton mekanismi voidaan ilmaista seuraavien yhtälöiden avulla:



poisto



Matalampi lämpötila edistää uuttoa ja korkeampi lämpötila poistoa.

Esiteltävän keksinnön mukaan käsitellään happojäteliuosta ennen sen saattamista kosketukseen orgaanisen liuoksen (A) kanssa lisäämällä hapettavia aineita, kuten HNO_3 , Fe:n muuttamiseksi Fe^{3+} :ksi.

Sekoittamalla täten esikäsitelty jäteliuos orgaanisen liuottimen (A) kanssa, joka sisältää dialkyyylifosforihappoa, kuten D_2EHPA , valittuna Fe-ionien reaktiota varten ensimmäisessä uutosvaiheessa, jäteliuoksen sisältämät Fe-ionit vaihtuvat H-ioneihin ja poistetaan happojäteliuoksesta uuttamalla orgaaniseen faasiin.

Pesuasteessa Fe-ioneja sisältävä orgaaninen faasi sekoitetaan pelkistävä liuoksen kanssa (liuos, joka sisältää sopivat määrät NaCl :ää, Na_2SO_4 :ää, NaNO_x :ää, N_2H_4 :ää ja muurahaishappoa sekä muita aineita) Fe-ionien poistamisen helpottamiseksi ja Fe-ionien väkevöidyn liuoksen saamiseksi, kun orgaaninen liuotin (A) voidaan poistaa. Poistoliuos regeneroidaan sitten poistamalla Fe elektrolyysin avulla seuraavassa vaiheessa.

Toisaalta happojäteliuos, josta Fe-ionit on poistettu, sisältää HNO_3 :a, jota on lisätty Fe:n valenssin muuttamiseksi. HNO_3 :n poistamiseksi liuoksesta sekoitetaan se orgaanisen liuottimen (B) kanssa toisessa uutosvaiheessa, joka sisältää fosforihapon esterä valittuna reaktiota varten HNO_3 :n kanssa, jolloin HNO_3 muodostaa liitännäis tuotteen ja uuttautuu orgaaniseen faasiin. Happojäteliuos, josta orgaaninen faasi on eroitettu, regeneroidaan ja voidaan sitä käyttää uudestaan metallimateriaalien ja-esineiden happopesuun.

Typpihappoa sisältävä orgaaninen liuotin (B) saatetaan kosketukseen veden kanssa poistovaiheessa HNO_3 :n talteenottamiseksi edelleenkäyttöä varten ja orgaanisen liuottimen (B) regeneroimiseksi typpihapon toistuvaksi uuttamiseksi.

Lisäksi tapauksessa, jossa jäteliuos on Fe-ionin sisältävä rikkihappoliuos, Fe^{++} hapetetaan Fe^{3+} :ksi, jota uutetaan dialkyyylifosforihappoa sisältävällä orgaanisella liuottimella rikkihapon regeneroimiseksi, joka palautetaan happopeittausvaiheeseen tai suolahappoa lisätään edelleen määrä, joka riittää uuttamaan Fe-ionin ja Cl-ionin sekä regeneroimaan rikkihapon. Orgaaniseen faasiin uutetut Fe- ja Cl-ionit saatetaan kosketukseen veden kanssa orgaanisen liuottimen regeneroimiseksi suuriväkevyyksisen ferrikloridin suolahappoliuoksen saamiseksi, joka johdetaan seuraavaan HCl-talteenottovaiheeseen, jossa HCl ja Fe tai rautaoksidit otetaan talteen.

Orgaaniseen liuottimeen (A) uuttautuneiden Fe-ionien poistamiseksi käytetään suolahapon, natriumhydroksidin tai kalsiumhydroksidin vesiliuosta. Jos Fe on muodossa Fe^{3+} , muodostaa se ferrikloridia, joka vaatii yhden moolin enemmän suolahappoa kuin FeCl_2 . $\text{Fe}(\text{OH})_3$:n muodostuminen natriumhydroksidin tai kalsiumhydroksidin reaktiossa voi aiheuttaa jonkin verran hankaluutta kolmannen

faasin muodostuessa $\text{Fe}(\text{OH})_3$:n vaikutuksesta.

Uutossa vain Fe^{3+} voidaan uuttaa voimakkaan hapon vaikutuksesta, mutta takaisinuutto poistovaiheessa voidaan suorittaa helpommin, jos Fe^{3+} pelkistetään Fe^{2+} -ioniksi ja voidaan saada erittäin väkevä, Fe-ioneja sisältävä takaisinuuttausliuos.

Täten pesuvaiheessa ennen Fe-ionin takaisinuuttamista liuos saatetaan kosketukseen pesuliuoksen, kuten 2M NaCl-liuoksen, 2M NaCl + 1M Na_2SO_4 -liuoksen, NaCl + NaNO_2 -liuoksen ja liuoksen kanssa, joka sisältää pienen määrän N_2H_4 :ää, Fe-ionin poistamisen helpottamiseksi orgaanisesta faasista ja saatamalla kosketukseen 15 prosenttisen suolahappoliuoksen kanssa poistovaiheessa on mahdollista saada erittäin väkevä Fe-ioneja sisältävä takaisinuuttausliuos.

Lisäksi käyttämällä elektrolyysivaihetta takaisinuuttauspiirissä on mahdollista poistaa Fe-ioni takaisinuuttausliuoksesta metallisena rautana tai rautaoksideina ja regeneroida HCl suljetussa piirissä.

Esimerkit:

(1) ensimmäinen vaihe

Kahta seuraavassa esitettyä happojäteliuosta, joita oli käytetty ruostumattoman teräksen happopeittaukseen, käsiteltiin jatkuvasti D_2EHPA :ta sisältävällä orgaanisella liuottimella virtausnopeudella 0,15 l/min Fe:n poistamiseksi sekoitus/laskutuslaitetta käyttäen (leveys 100 mm, pituus 500 mm ja korkeus 150 mm). Sekoitin oli imupumpputyypin ja sen kierrosnopeus 180–310 rpm laskeutuslaitteen sisäpuolisesta tasosta riippuen jatkuvaa nopeusvaihdinta käyttäen.

Kokeessa 1 käytetty happojäteliuos:

T· HNO_3 180,4 g/l, T·HF 27,14 g/l, Fe 37,60 g/l, Ni 1,53 g/l, Cr 7,40 g/l

Kokeessa 2 käytetty happojäteliuos:

T· HNO_3 148,1 g/l, T·HF 30,72 g/l, Fe 22,04 g/l, Ni 1,06 g/l, Cr 5,20 g/l

Laite	Uutosvaihe				
	Virtausnopeus O/A	Syöttö Ag(Fe)	Poisto aq (Fe)	Org (Fe)	Orgaaninen liuotin
5-vaiheinen sekoituslaskeutuslaite	1,5/1,0	37,60	< 0,1	24,94	50 %:nen D_2EHPA laimennettu keroosinilla
5-vaiheinen sekoituslaskeutuslaite	1,0/1,0	22,04	< 0,1	22,02	

(katso kuviota 3)

arvot g/l

Pesuvaihe

n:o	Laite	Virtausnopeus O/A	Syöttö org(Fe)	Poisto org (Fe)	Poisto Aq(Fe)	Pesuliuoksen koostumus
1	5-vaiheinen sekoi- tuslaskeutuslaite	1,0/1,0	24,94	24,90	< 0,1	1,0 mooli/l NaCl+0,1 mooli/ 1 Na ₂ SO ₃
2	5-vaiheinen sekoitus- laskeutuslaite	1,0/1,0	22,02	22,02	< 0,1	2,0 mooli/l NaCl+0,1 mooli/ 1 Na ₂ SO ₃

arvot g/l

Poistovaihe (takaisinuutttaus)

n:o	Laite	Virtausnopeus O/A	Syöttö Org(Fe)	Poisto org (Fe)	Poisto Aq(Fe)	Poistoliuos
1	10-vaiheinen sekoi- tuslaskeutuslaite	1,0/2,5	24,94	0,8	9,64	15 %:nen HCl
2	10-vaiheinen sekoi- tuslaskeutuslaite	1,0/2,0	22,02	0,1	11,00	15 %:nen HCl

arvot g/l

(katso kuviota 4)

(2) toinen vaihe (uutttaus ja HNO₃:n ja HF:n eroittaminen)

Vaihtelut HNO₃:n ja HF:n uuttauksen jakautumissuhteessa on esitetty kahdessa tapauksessa, toisessa tapauksessa sisältyvien metalli-ionien kokonaismäärän suhteen ekvivalenttinen määrä suolahappoa lisättiin happojäteliuokseen, josta Fe-ioni oli uutettu pois, H-ionipitoisuuden säätämiseksi ja kemiallisten aineosien muuttamiseksi ja toisessa tapauksessa ilman, että Fe-ioni poistetaan etukäteen, lisätään suolahappoa ekvivalenttimäärä liuenneiden raskaiden metallien kokonaismäärän suhteen (sama suolahapon ekvivalenttimäärä Fe-ionin suhteen tarvitaan lisää ensimmäisessä tapauksessa tarvittavaan määrään) tähän happojäteliuokseen.

Koe suoritettiin käyttäen 15-asteista sekoitus/laskeutuslaitetta. Jokaisen asteen analyttiset tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa. Kuten taulukosta käy ilmi, Fe-ionin poistaminen ennen typpihapon ja fluorivetyhapon uuttamista, jolloin typpihapon ja fluorivetyhapon jakautumiskerroin kasvaa, on tehokas fluorivetyhapon talteenoton parantamiseksi, koska rautaan liittynyt F-ioni vapautuu fluorivetyhappona.

Suurimman osan Ni- ja Cr-ioneista havaitaan olevan muodoissa NiCl_2 ja CrCl_3 vastaavasti lisättyyn suolahappoon liittyneinä. Tämä osoittaa Fe-ionien poiston käyttökelpoisuuden ennen typpihapon ja fluorivetyhapon uuttamista. Lisäksi fluorivetyhapon lähes täydellisen uuttautumisen ja talteenoton vuoksi muodostunut CaF_2 -määrä (liete) seuraavassa neutralointivaiheessa alenee välttämään F-kaasun kehittymiseltä, jota voi tapahtua lietettä käsiteltäessä. Lietteet sisältävät ainoastaan metallihydroksideja ja niistä voidaan saada korkealaatuisina arvokkaita metalleja. Lisäansiona on vielä se, että nikkelin, kromin ja molybdeenin talteenotto sulattamalla voidaan tehdä taloudellisin kustannuksin rautaa sisältämättömistä lietteistä.

HNO_3 :n ja HF:n uuton vertailu

Aste-No	Syöttö	1	2	3	4	5	6			
(1) happojäte- liuos Fe:n uuttamista	HNO ₃	146.7	115.6	85.4	78.7	57.8	35.6	25.7		
	HF	31.7	30.7	29.1	28.3	24.9	24.5	23.7		
(2) happojäte- liuos uutet- taessa Fe etukäteen	HNO ₃	225.0	155.0	103.2	72.3	43.5	24.6	11.4		
	HF	30.72	28.4	25.8	22.5	20.1	18.1	16.7		
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
(1)	HNO ₃	20.1	16.9	8.1	4.3	1.3	0.8	0.5	0.4	tr
	HF	22.6	21.1	18.5	18.0	17.5	15.3	14.9	13.9	13.8
(2)	HNO ₃	8.0	3.9	0.5	0.4	ei	ei	ei	ei	jään.
	HF	12.4	10.1	6.32	5.04	3.44	2.00	1.76	0.41	0.1

arvot g/l

Huom: happojäteliuos (1) oli happopesuliuos ruostumattomalle teräkselle johon oli lisätty 69,6 g/l suolahappoa. Se sisälsi 38,2 g/l Fe, 2,9 g/l Ni ja 4,3 g/l Cr ja suhde HCl/Fe oli $69,6:38,2 = 1,82$.

Happojäteliuos (2) oli samaa happopesuliuosta, josta Fe-ioni oli poistettu suolahapolla uuttamalla ja suolahappoa lisättiin 19,7 g/l. Se sisälsi 0,04 g/l Fe, 5,20 g/l Ni ja 4,50 g/l Cr ja suhde HCl/Fe oli $19,7:0,04 = 492$.

Toinen vaihe tutkittiin jatkuvasti seuraavasti.

Kokeessa käytettiin jäteliuosta, josta Fe-ioni oli uutettu pois ensimmäisessä vaiheessa, ja johon oli lisätty suolahappoa. Nestein koostumus oli:

HNO_3	HF	Fe	Ni	Cr	HCl
146,7 g/l	21,7 g/l	0,008 g/l	1,56 g/l	4,34 g/l	20,33 g/l

HNO_3 :n uutto

Laite	Virtaus- suhde	Syöttö (aq)		Poisto (aq)		Poisto (org)		Liuotin
		HNO_3	HF	HNO_3	HF	HNO_3	HF	
15-asteinen sekoitus- laskeutus	3,0/1,0	146,7	21,7	0,2	0,4	48,8	7,05	75 % TBP+TOP laimennettu kerosiinilla
(katso kuviota 16)		arvot g/l						

HF:n pesu

Laite	Virtaus- suhde (O/A)	Syöttö(org)		Syöttö (aq)		Poisto (org)		Poisto (aq)	
		HNO_3	HF	HNO_3	HF	HNO_3	HF	HNO_3	HF
15-asteinen sekoituslas- keutus	3,5/1,0	48,8	7,05	240,0	0	72,6	0,01	156,7	24,75

(katso kuviota 9) arvot g/l lämpötila: 60°C

Huom. (i) "poistoa (aq)" voidaan käyttää uudestaan talteenotettuna happoseoksena.

(ii) Jos HNO_3 ja HF otetaan fraktioivasti talteen, "poisto (aq)" palautetaan toistuvasti uutuskäsittelyyn vain HNO_3 :n uuttamiseksi.

(iii) Vain HNO_3 uuttautuu orgaaniseen faasiin pesun jälkeen.

HNO₃:n pesu

Laite	Virtaussuhde (O/A)	Syöttö(org)		Poisto (org)		Poisto (aq)		Pesun lämpötila
		HNO ₃	HF	HNO ₃	HF	HNO ₃	HF	
15-asteinen sekoituslaskeutus	3,0/1,0	76,6	0,01	1,8	0,01	217,1	0,001	60°C

(katso kuviota 17) arvot g/l

(3) Kolmas vaihe (HF:n uutto ja poisto)

Jos pesuvaiheesta saatu happoseos palautetaan toistuvasti toiseen uutosvaiheeseen, muodostuu seuraava neste.

HNO ₃	HF	HCl	Fe	Ni	Cr
0,4 g/l	22,6 g/l	21,8 g/l	0,008 g/l	1,56 g/l	4,34 g/l

HF-uutosvaihe

Laite	Virtaus-suhde O/A	Syöttö(aq)		Poisto (aq)		Poisto (org)		Liuotin
		HNO ₃	HF	HNO ₃	HF	HNO ₃	HF	
15-asteinen sekoituslaskeutus	1,0/1,0	0,4	22,6	0,01	0,01	0,4	22,5	60 % TOP laime nettu kerosiinilla

(Katso kuviota 10)

arvot g/l

HNO₃:n pesuvaihe

Laite	Virtaus-suhde(O/A)	Syöttö (org)		Poisto (org)		Poisto (aq)		Liuotin
		HNO ₃	HF	HNO ₃	HF	HNO ₃	HF	
5-vaiheinen sekoituslaskeutus	5,0/1,0	0,4	22,5	0,01	20,06	2,10	9,5	25°C vesi

arvot g/l

HF:n poistovaihe

Laite	Virtaus-suhde(O/A)	Syöttö (org)		Poisto (org)		Poisto (aq)		Liuotin
		HNO ₃	HF	HNO ₃	HF	HNO ₃	HF	
20-asteinen sekoituslaskeutus	2,0/1,0	0,1	20,06	1,7	1,7	0,01	36,7	60°C vesi

(katso kuvaa 11)

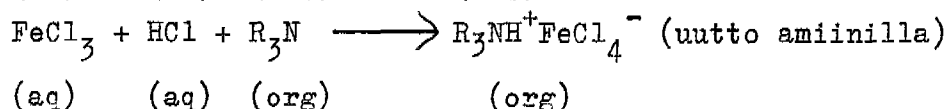
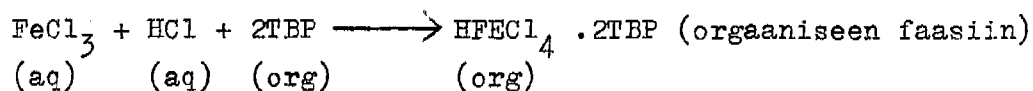
arvot g/l

(4) Neljäs vaihe

Jäteliuos, josta Fe-ioni oli uutettu takaisin ensimmäiseen vaiheeseen, saatettiin kosketukseen orgaanisen liuottimen (D) kanssa, joka sisälsi fosforihapon esterinä kuten TBP:tä, Fe-ionin väkevöimiseksi.

Liuoksen koostumus oli: HCl 151, 2 g/l, Fe 11,0 g/l

Uutto suoritettiin seuraavien kaavojen mukaan

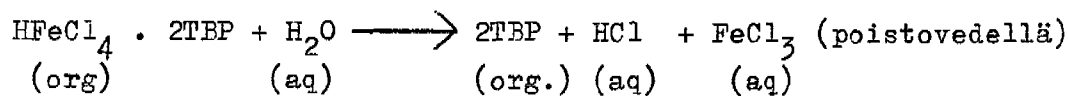


Fe-uutto

Laite	Virtaus- suhde (O/A)	Syöttö (aq)		Poisto (aq)		Poisto (org)	
		HCl	Fe	HCl	Fe	HCl	Fe
5-asteinen sekoitus- laskeutus	1,5/1,0	151,2	11,0	122,8	0,01	18,8	7,3

15 % TBP laimennettu kerosiinilla (kuva 5) arvot g/l

poisto (aq) HCl:n lisäyksen jälkeen palautetaan ensimmäiseen vaiheeseen ja käytetään orgaanisen liuottimen (A) regeneroimiseen



Poisto

Laite	Virtaus- suhde (O/A)	Syöttö (org)		Poisto (org)		Poisto (aq)	
		HCl	Fe	HCl	Fe	HCl	Fe
10-asteinen sekoitus- laskeutus	7,5/1,0	18,8	7,3	0,4	0,01	138,0	54,8

(katso kuviota 6) arvot g/l, lämpötila 60°C

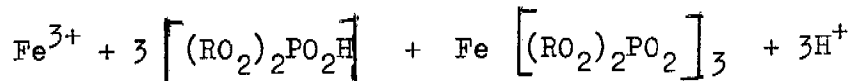
Poisto (aq), jossa HCl:n ja Fe:n pitoisuudet ovat kasvaneet, johdetaan suolahapon talteenottovaiheeseen, jossa elektrolyyttinen rauta tai rautaoksidi sekä HCl otetaan talteen taloudellisesta. Rautaoksidit ovat erittäin puhtaita niin, että niitä voidaan käyttää korkealaatuisten rautaoksidien, kuten ferriittien valmistukseen.

(5) Rikkihapon regenerointi

Jäteliuosta (1), jota on käytetty terästen happopeittaukseen ja joka sisältää 3,17 moolia/l H_2SO_4 , 59,4 g/l Fe-ioneja ja jäteliuosta (2), joka

sisältää 1,19 moolia/l H_2SO_4 ja 59,4 g/l Fe-ioneja, käytetään Fe-ionien uuttamiseen ja rikkihapon regeneroimiseen.

Ennen uuttoa lisätään 40-prosenttista typpihappoa suhteessa 0,1 l HNO_3 /1 l jäteliuosta Fe^{2+} -ionin muuttamiseksi Fe^{3+} -ioniksi ja liuos saatetaan kosketukseen orgaanisen liuottimen kanssa, joka sisältää dialkyylifosforihappoa kuten D_2EHPA :ta, Fe-ionin uuttamiseksi seuraavan kaavan mukaan:



Koe suoritettiin jatkuvasti käyttäen sekoitus-laskeutuslaitetta, jonka mitat olivat: leveys 100 mm, pituus 500 mm ja korkeus 150 mm. Sekoitin oli imupump-putyyppinen ja säädetty kierrosluvulle 180 - 310 rpm.

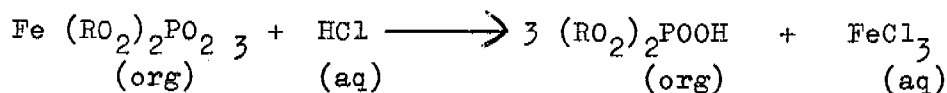
Fe-uutto

Laite	Virtaus- suhde (O/A)	Syöttö (aq)		Poisto (aq)		Poisto (org)	
		Fe	H_2SO_4	Fe	H_2SO_4	Fe	H_2SO_4
(1) 10-astei- nen sekoitus- laskeutus	3,0/1,0	54,0	288,2	0,1	288,2	18,0	-
(2) 10-astei- nen sekoitus- laskeutus	3,0/1,0	54,0	105,8	0,01	105,8	18,1	-

50-prosenttinen D_2EHPA laimennettuna kerosiinilla, arvot g/l

Orgaaniseen faasiin uutettu Fe-ioni muutetaan kloridiksi, joka on hel-
pompi ottaa talteen, jolloin eliminoidaan ympäristön saastuminen. Kloridi joh-
detaan elektrolyyttiseen vaiheeseen tai termiseen hajoittamiseen suolahapon
ja metallisen raudan tai rautaoksidien saamiseksi.

Poisto tehdään seuraavan kaavan mukaan



Poisto

Laite	Virtaus- suhde (O/A)	Syöttö (org)		Poisto (org)		Poisto (aq)	
		Fe	H_2SO_4	Fe	HCl	Fe	HCl
(1) 10-asteinen sekoitus-las- keutus	1,5/1,0	18,0	-	0,1	-	27,0	150,3
(2) 10-asteinen sekoitus-las- keutus	1,5/1,0	18,0	-	0,1	-	27,1	150,3

(katso kuviota 4) arvot g/l lämpötila 20°C

Parempia tuloksia saavutettiin verrattain matalilla lämpötiloilla.

Fe-ionin uuttamisen jälkeen uutettiin typpihappo käyttäen orgaanista liuotinta, joka sisälsi fosforihappoesteriä kuten TBP:tä.

HNO₃:n uutto

Laite	Virtaus- suhde (O/A)	Syöttö (aq)		Poisto (aq)		Poisto (org)	
		HNO ₃	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ SO ₄
(1) 10-asteinen sekoitus-laskeutus	1,0/1,0	36,7	288,2	0,1	288,1	36,2	0,1
(2) 10-asteinen sekoitus-laskeutus	1,0/1,9	36,1	105,8	0,1	105,8	36,0	0,1

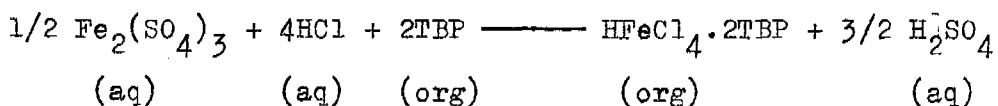
50-%:nen TBP-liuos laimennettu kerosiinilla arvot g/l

Poisto

Laite	Virtaus- suhde O/A	Syöttö (org)		Poisto (org)		Poisto (aq)	
		HNO ₃	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ SO ₄
15-asteinen sekoitus-laskeutus	3,5/1,0	36,2	-	2,5	-	117,9	-

Lämpötila 65°C arvot g/l

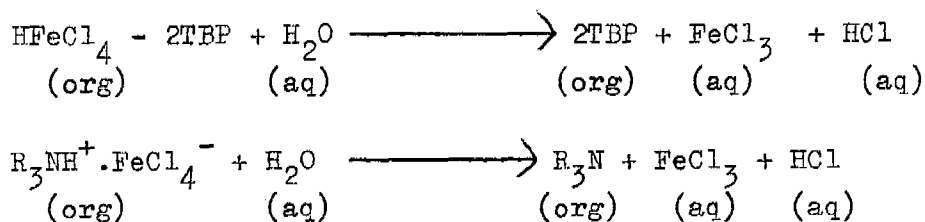
Fe-ionin hapettamisen jälkeen lisätään suolahappoa määrä, joka riittää uuttamaan Fe:n kloridikompleksina, jolloin saadaan jäteliuos (3), joka sisältää 160,9 g/l H₂SO₄, 41,1 g/l Fe ja 106,0 g/l HCl sekä jäteliuosta (4), joka sisältää 42,8 g/l Fe ja 110,5 g/l HCl, joka saatetaan kosketukseen orgaanisen liuottimen kanssa, joka sisältää fosforihappoesteriä, lisätyn suolahapon ja Fe-ionin uuttamiseksi ja rikkihapon regeneroimiseksi seuraavan kaavan mukaan



Uutto

Laite	Virtaus- suhde(O/A)	Syöttö (aq)		Poisto (aq)		Poisto (org)	
		Fe	H ₂ SO ₄	Fe	H ₂ SO ₄	Fe	H ₂ SO ₄
(3) 15-asteinen sekoitus-laskeutus	3,5/1,0	41,1	160,9	0,1	184,9	11,7	30,2
(4) 15-asteinen sekoitus-laskeutus	4,0/1,0	42,8	215,8	0,1	247,7	10,7	27,6

(katso kuvaa 13) 15 % TBP laimennettu kerosiinilla, arvot g/l.
Poisto tehdään seuraavan kaavan mukaan



Poisto

Laite	Virtaus- suhde (O/A)	Syöttö (org)		Poisto (aq)		Poisto (aq)	
		Fe	HCl	Fe	HCl	Fe	HCl
(3) 10-asteinen sekoitus- laskeutus	7,0/1,0	11,7	30,2	0,09	0,23	81,3	210,0
(4) 10-astei- nen sekoitus- laskeutus	6,0/1,0	10,7	27,6	0,07	0,18	63,8	164,4

(katso kuvaa 3) (3) lämpötila 60°C; (4) lämpötila 40°C arvot g/l

Esiteltävän keksinnön avulla saavutettavien parannusten vertailu japanilaiseen nähtäväksi pantuun patenttihakemukseen Sho 48-83097

Sho 48-83097

Esiteltävä keksintö

- | | |
|---|---|
| (i) Pieni HF:n talteenotto | Lähes täydellinen HF:n talteenotto |
| (ii) Lisätään rikkihappoa | Lisätään suolahappoa |
| (iii) Suuret kustannukset neutraloinnissa ja paljon lietettä | Pienet neutralointikustannukset ja vähän lietettä |
| (iv) Fraktioivaa talteenottoa ei ole tarkoitettu | Fraktioiva talteenotto tarkoitettu |
| (v) Metallien fraktioiva talteenotto mahdoton | Metallien fraktioiva talteenotto mahdollista |
| (vi) Suuret metallien talteenottokustannukset | Pienet metallien talteenottokustannukset |
| (vii) Tarvitaan paljon happoa kemiallisten aineosien muuttamiseksi ja vetyionipitoisuuden säätämiseksi | Tarvitaan vähän happoa, koska Fe:n poistossa käytetty HCl voidaan ottaa talteen |
| (iii) Esiintyy ympäristön saastumista ja laitteen korrosiota F-kaasun kehittymisen vuoksi metalleja sulatettaessa | Ympäristön saastuminen vähäisempää, koska muodostuu vähemmän CaF ₂ :ta |

- | | | |
|--------|---|---|
| (ix) | Suuret metallien talteenotto-
kustannukset lietteestä | Pienet metallien talteenottokustannuk-
set lietteestä |
| (x) | Suuret kokonaiskäyttökustan-
nukset | Pienet käyttökustannukset |
| (xi) | HNO_3 :n lähes 100 %:inen tal-
teenotto | Lähes 100 % |
| (xii) | Jätehappojen paitsi yksiarvois-
ten epäorgaanisten happojen
talteenotto mahdotonta | H_2SO_4 :n, H_3PO_4 :n ja $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:n seosten
ja yksiarvoisten epäorgaanisten happo-
jen talteenotto mahdollista |
| (xiii) | Uudelleenkäytettävien happojen
talteenotto mahdotonta, jos
suolahappoa tai kromihappoa
on happojäteliuksessa | Vastaavien uudelleenkäytettävien happo-
jen talteenotto mahdollista, myös jos
happoseoksia on happojäteliuksessa |

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä metallimateriaalien tai -esineiden happopesussa käytetyn raskasmetalli-ioneja sisältävän happojäteliuoksen käsittelymiseksi, t u n n e t t u siitä, että

a) Fe^{3+} -ionit uutetaan jäteliuksesta ensimmäisellä orgaanisella liuottimella (A), joka sisältää yhtä tai useampaa alkyylifosforihappoa ja laimentimena hiilivetyä,

b) käytetty liuotin (A) regeneroidaan HCl :llä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että

c) vaiheesta a) saatuun uutettuun jäteliukseen lisätään HCl :ää tai H_2SO_4 :ää vähintään stökiometrinen määrä jäteliuksessa jäljellä olevien raskasmetalli-ionien muuttamiseksi klorideiksi tai sulfaateiksi,

d) vaiheesta c) saatu jäteliuos uutetaan toisella orgaanisella liuottimella (B), joka sisältää yhtä tai useampaa alkyylifosforihappoesteriä ja laimentimena hiilivetyä, jolloin HNO_3 ja HF saadaan uutetuiksi orgaaniseen faasiin,

e) orgaaninen liuotin (B) regeneroidaan, ja HNO_3 ja HF otetaan talteen uuttamalla orgaaninen faasi vedellä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että

c) vaiheesta a) saatuun uutettuun jäteliukseen lisätään HCl :ää tai H_2SO_4 :ää vähintään stökiometrinen määrä jäteliuksessa jäljellä olevien raskasmetalli-ionien muuttamiseksi klorideiksi tai sulfaateiksi,

d) vaiheesta c) saatu jäteliuos uutetaan toisella orgaanisella liuottimella (B), joka sisältää yhtä tai useampaa alkyylifosforihappoesteriä ja laimentimena hiilivetyä, jolloin HNO_3 ja HF saadaan uutetuiksi orgaaniseen faasiin,

e) orgaaninen liuotin (B), joka sisältää yhdessä uutetut HNO_3 ja HF , pestään saattamalla se kosketuksiin HNO_3 -liuoksen kanssa, jolloin HNO_3 :n jakautumiskerroin on suurempi kuin HF :n, ja saadaan orgaaninen liuotin (B), joka sisältää vain HNO_3 :a, ja liuotin (B) regeneroidaan uuttamalla vedellä.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheen e) pesukäsittely toistetaan vähintään kerran.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheesta d) saatu jäteliuos saatetaan kosketuksiin kolmannen orgaanisen liuottimen (C) kanssa, joka sisältää yhtä tai useampaa alkyylifosforihappoesteriä tai korkeamolekyyllipainoista amiinia ja laimentimena hiilivetyä, jolloin jäljellä oleva HF saadaan uutetuksi, ja sitten orgaaninen liuotin (C) regeneroidaan.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheesta b) saatu HCl uutetaan edelleen orgaanisella liuottimella (D), joka sisältää yhtä tai useampaa alkyylifosforihappoesteriä tai korkeamolekyyliipainoista amiinia, ja sitten liuotin (D) regeneroidaan, jolloin Fe:n ja HCl:n talteenotto helpottuu orgaanisen liuottimen (D) regeneroinnissa saadun väkevöidyn ferrikloridiliuoksen ansiosta.

7. Menetelmä metallimateriaalien tai -esineiden happopesussa käytetyn Fe^{3+} -ioneja, HNO_3 :a ja HF:ää sisältävän haponjäteliuoksen käsittelymiseksi, t u n n e t t u siitä, että

a) Fe^{3+} -ionit uutetaan jäteliuksesta ensimmäisellä orgaanisella liuottimella, joka on di-(2-etyyliheksyyli)fosforihappo, monodekyylifosforihappo tai niiden seos orgaanisessa liuottimessa,

b) vaiheesta a) saatuun uutettuun jäteliukseen lisätään riittävä määrä kloorivetyhappoa, siinä jäljellä olevien raskasmetalli-ionien muuttamiseksi klorideiksi,

c) vaiheesta b) saatu jäteliuos uutetaan toisella orgaanisella liuottimella, joka sisältää fosforihappoesteriä, primaarista, sekundaarista tai tertiääristä amiinia tai kvaternääristä ammoniumkloridia, jotka muodostavat additioyhdisteitä HNO_3 :n ja HF:n kanssa orgaanisessa faasissa,

d) vaiheesta c) saatu jäteliuos uutetaan kolmannella orgaanisella liuottimella, joka sisältää fosforihappoestereitä, jotka muodostavat additioyhdisteitä HF:n ja HNO_3 :n kanssa, jolloin jäteliuksessa jäljellä olevat mineraalihatot saadaan talteen, ja

e) ensimmäinen, toinen ja kolmas liuotin regeneroidaan vastaavissa vaiheissa.

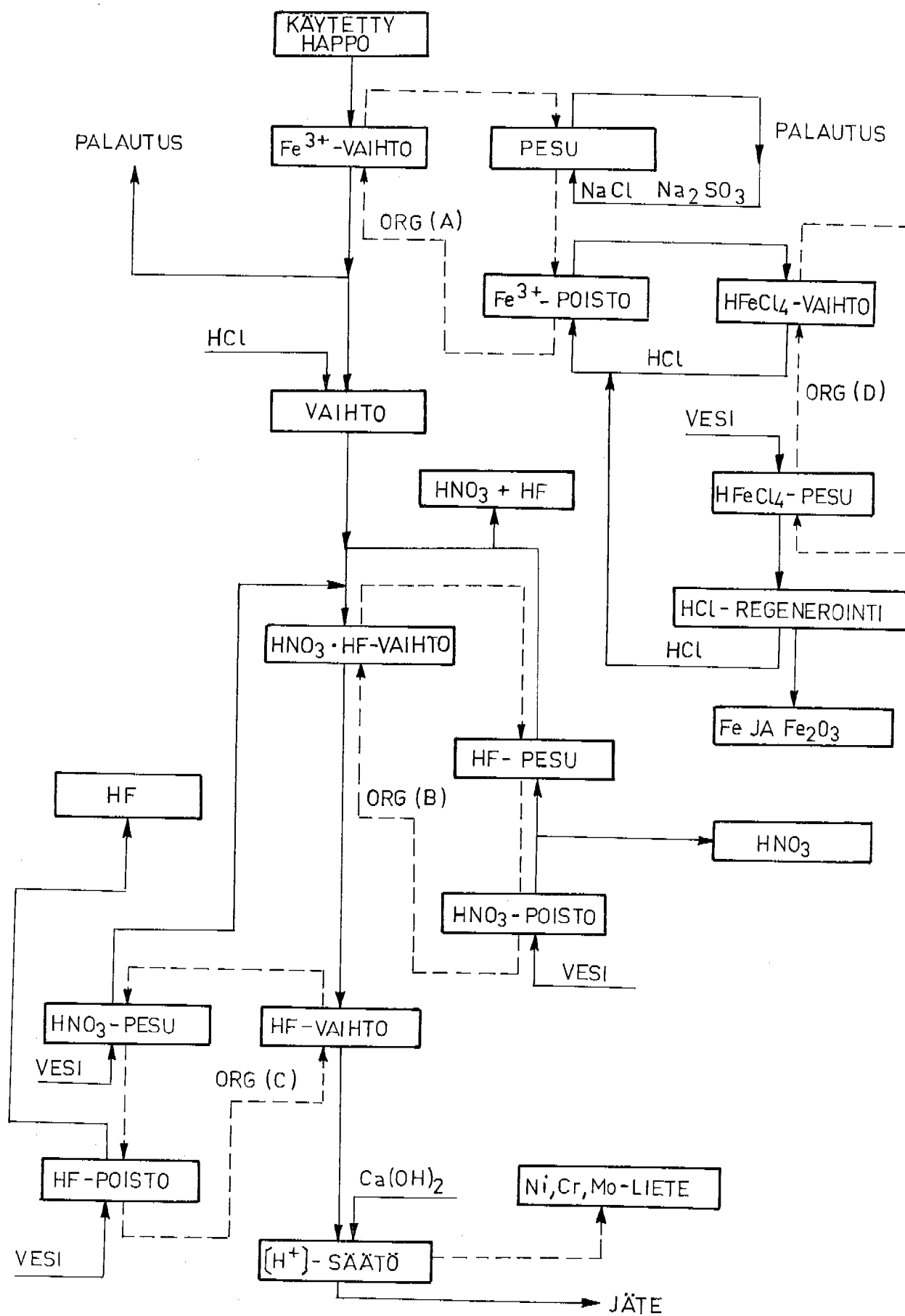
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa a) suoritettua uuttoa jälkeen ensimmäinen liuotin pestään pelkistävän aineen liuoksella, ja näin pesty ensimmäinen orgaaninen liuotin uutetaan HCl-uuttoliuoksella, ja uuttoliuos saatetaan sen jälkeen kosketuksiin neljännen orgaanisen liuottimen kanssa, joka sisältää yhtä tai useampaa seuraavista yhdisteistä: fosforihappoesterit, primaariset, sekundaariset, tertiääriset ja kvaternääriset amiinit, jotka muodostavat vesiliukoisia komplekseja kolmiarvoisen raudan kanssa.

9. Menetelmä metallimateriaalien tai -esineiden happopesussa käytetyn Fe^{3+} -ioneja, HNO_3 :a ja HF :ää sisältävän happojäteliuoksen käsittelymiseksi, t u n n e t t u siitä, että

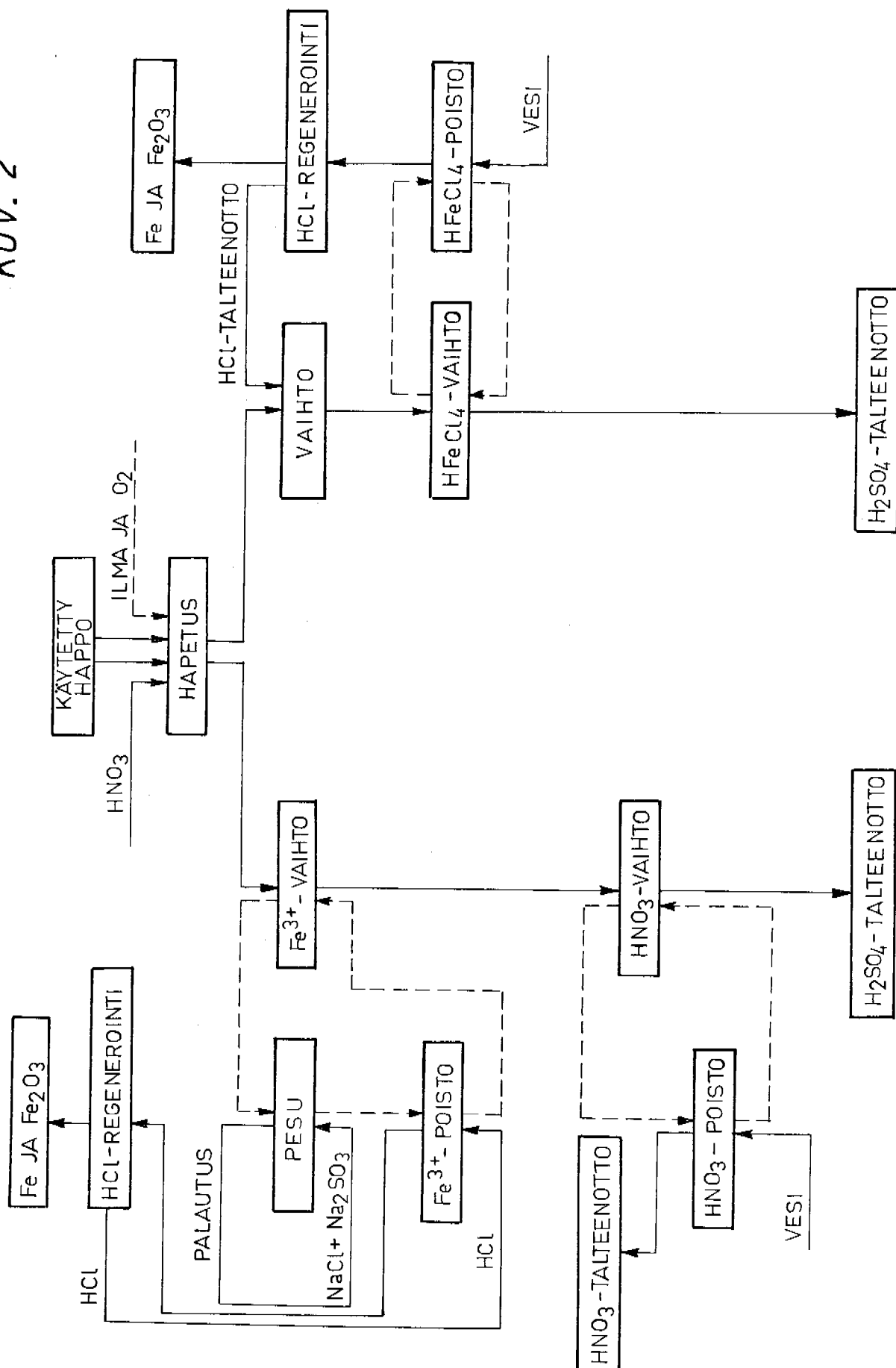
- a) Fe^{3+} -ionit uutetaan jäteliuksesta ensimmäisellä orgaanisella liuottimella, joka on alkyylifosforihappo orgaanisessa liuottimessa,
- b) vaiheesta a) saatuun uutettuun jäteliukseen lisätään HCl :ää ja H_2SO_4 :ää riittävä määrä siinä jäljellä olevien raskasmetalli-ionien muuttamiseksi klorideiksi tai sulfaateiksi,
- c) vaiheesta b) saatu jäteliuos uutetaan toisella orgaanisella liuottimella, joka sisältää fosforihappoesteriä, primaarista, sekundaarista tai tertiääristä amiinia tai kvaternääristä ammoniumkloridia, jotka muodostavat orgaanisessa faassissa olevan H_2SO_4 :n ja HF :n kanssa additioyhdisteen,
- d) vaiheesta c) saatu jäteliuos uutetaan kolmannella orgaanisella liuottimella, joka sisältää fosforihappoestereitä, jotka muodostavat HF :n, ja HNO_3 :n kanssa additioyhdisteitä, jolloin jäteliuksessa jäljellä olevat mineraalihat saadaan talteen, ja
- e) ensimmäinen, toinen ja kolmas liuotin regeneroidaan vasteavissa vaiheissa.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa a) suoritettua uuttoa jälkeen ensimmäinen orgaaninen liuotin pestään pelkistävän aineen liuksella, ja näin pesty ensimmäinen orgaaninen liuotin uutetaan HCl -uuttoliuksella, ja uuttoliuos saatetaan sen jälkeen kosketuksiin neljännen orgaanisen liuottimen kanssa, joka sisältää yhtä tai useampaa seuraavista yhdisteistä: fosforihappoesterit, primaariset, sekundaariset, tertiääriset ja kvaternääriset amiinit, jotka muodostavat vesiliukoisia komplekseja kolmiarvoisen raudan kanssa.

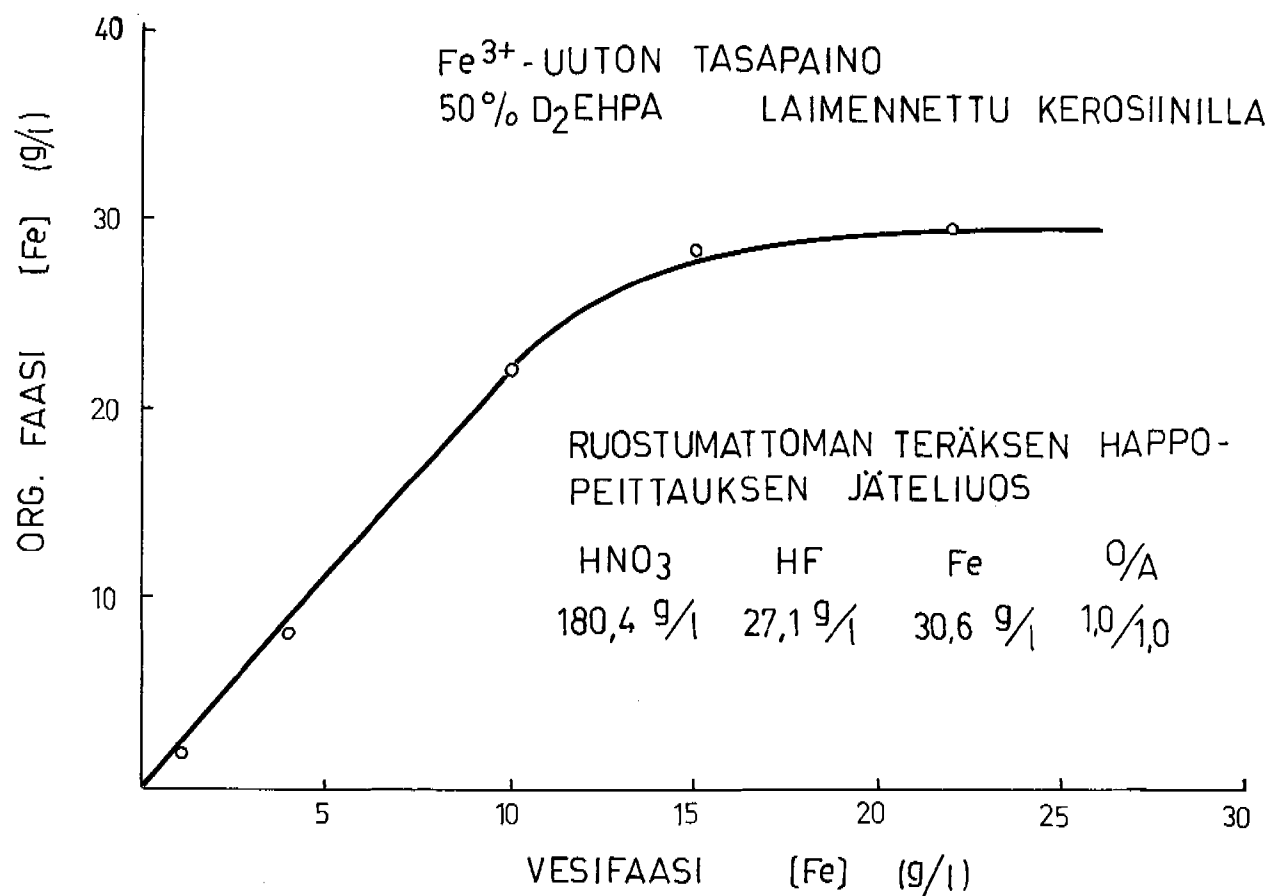
KUV. 1



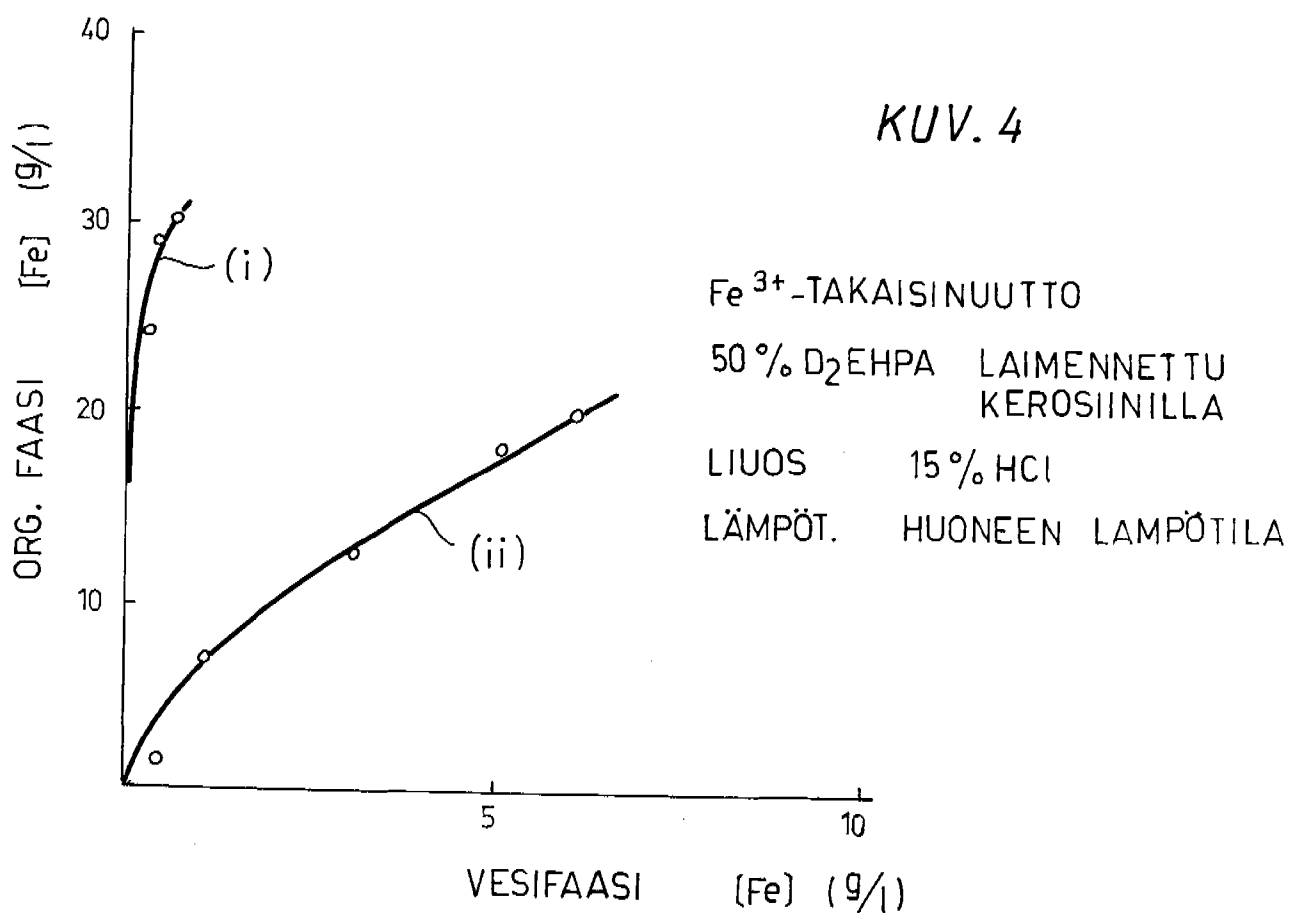
KUV. 2

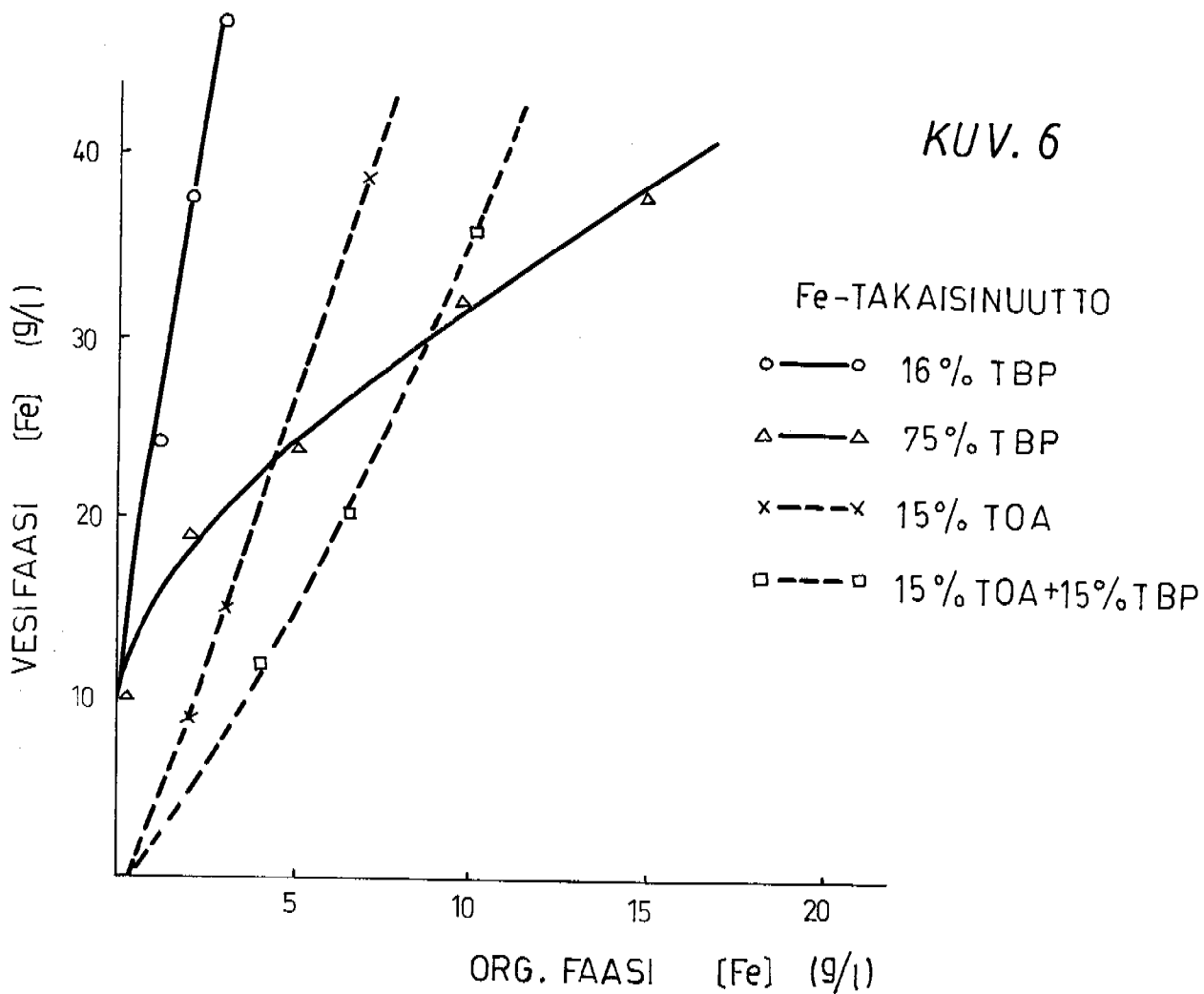
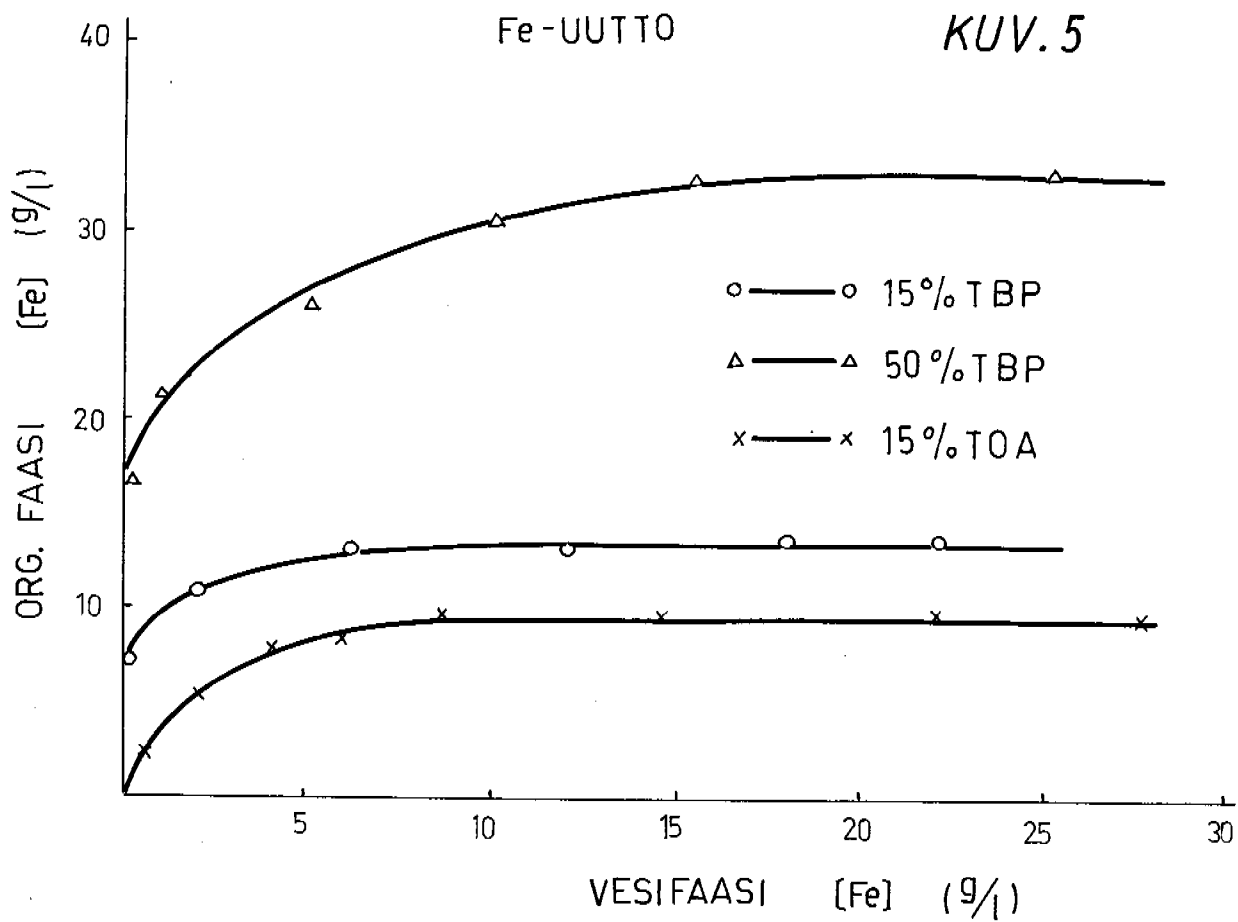


KUV. 3

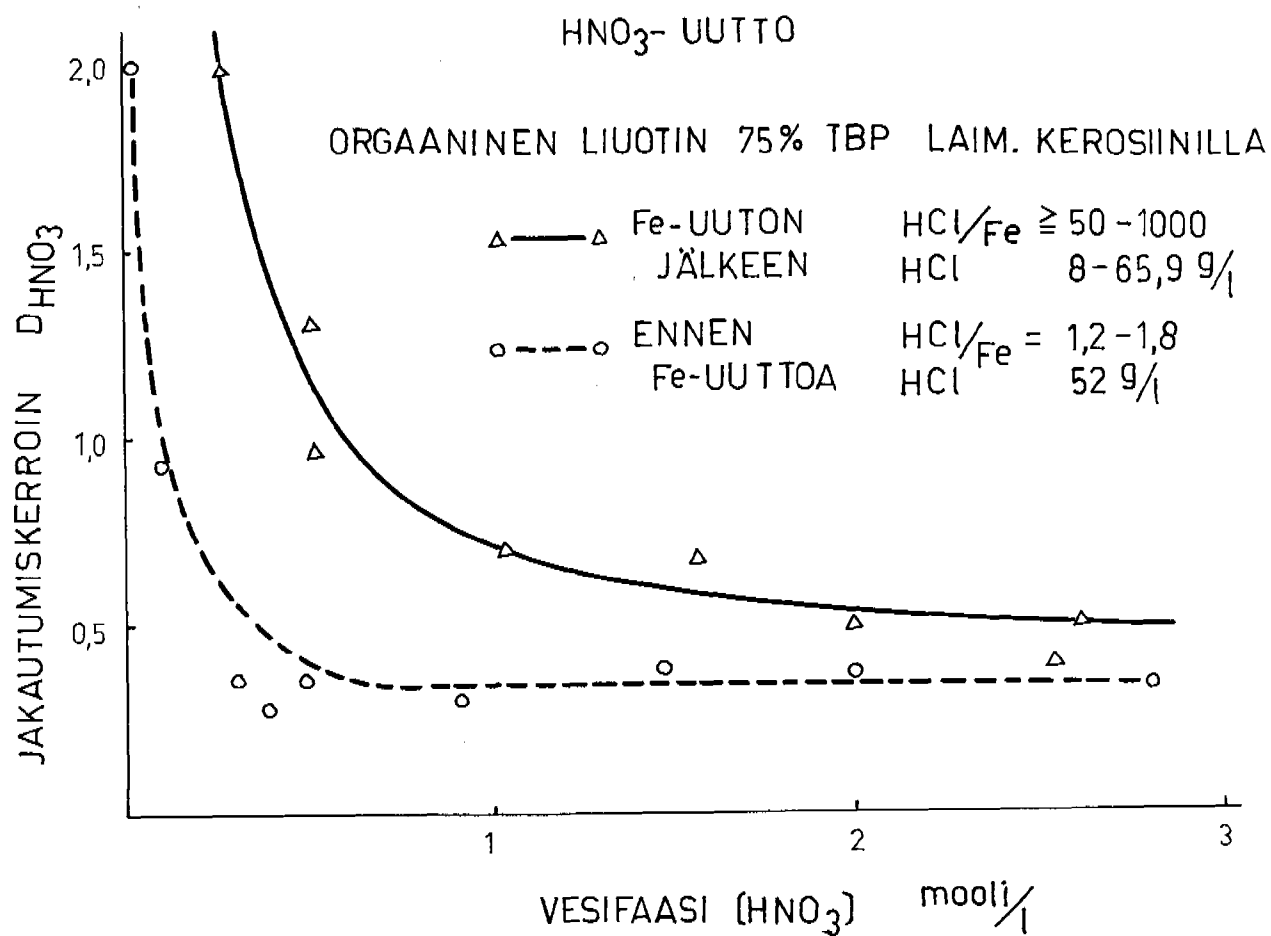


KUV. 4

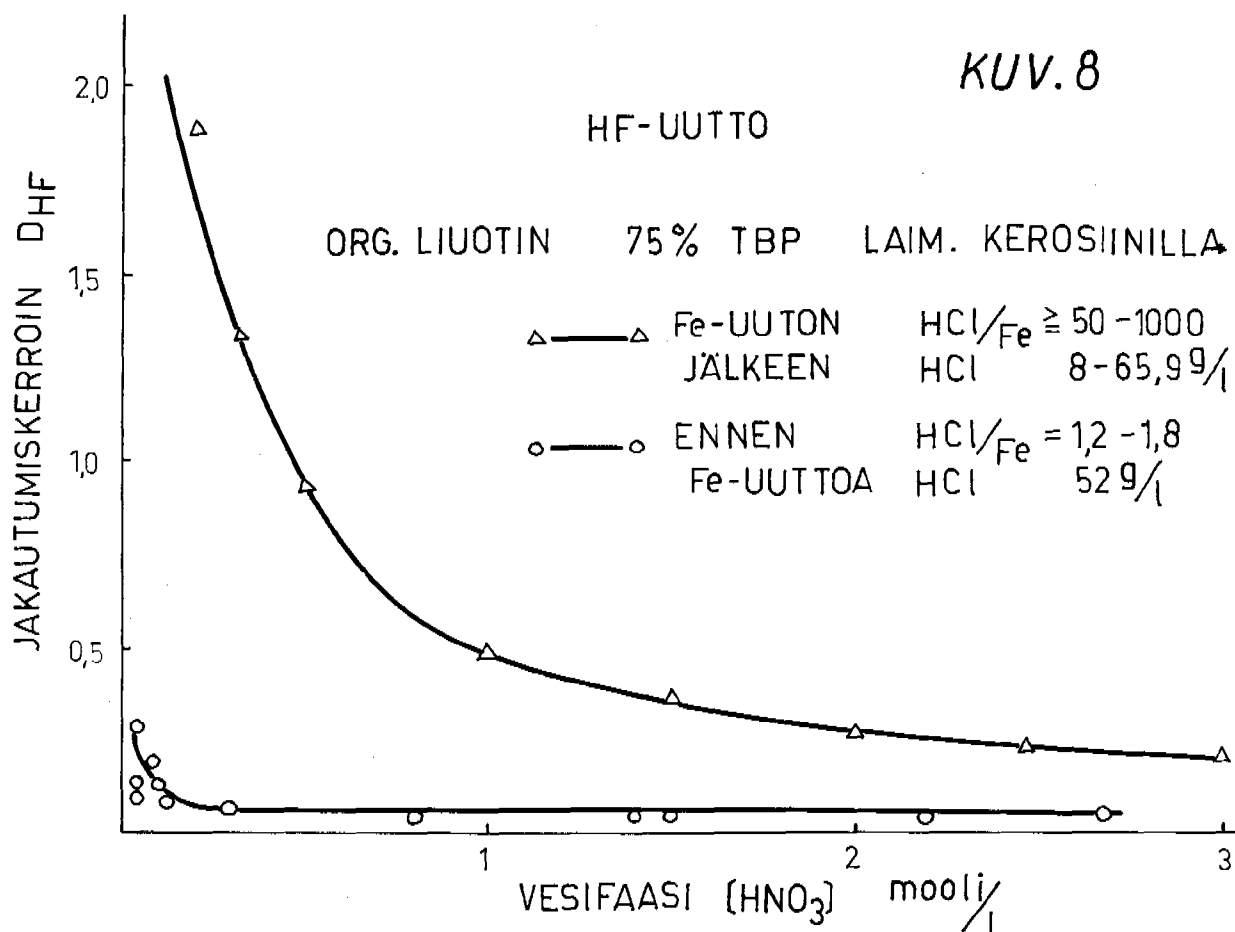




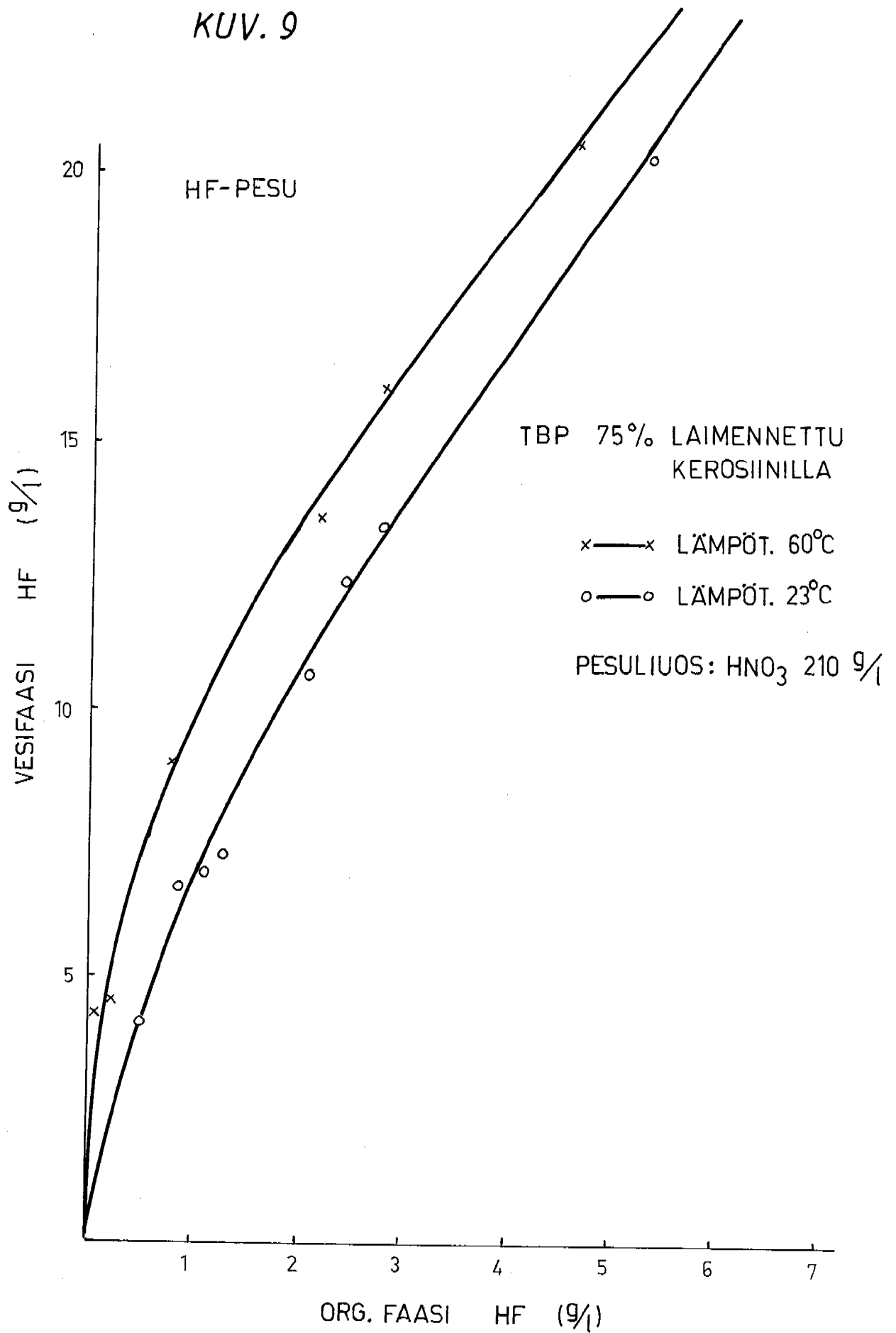
KUV. 7



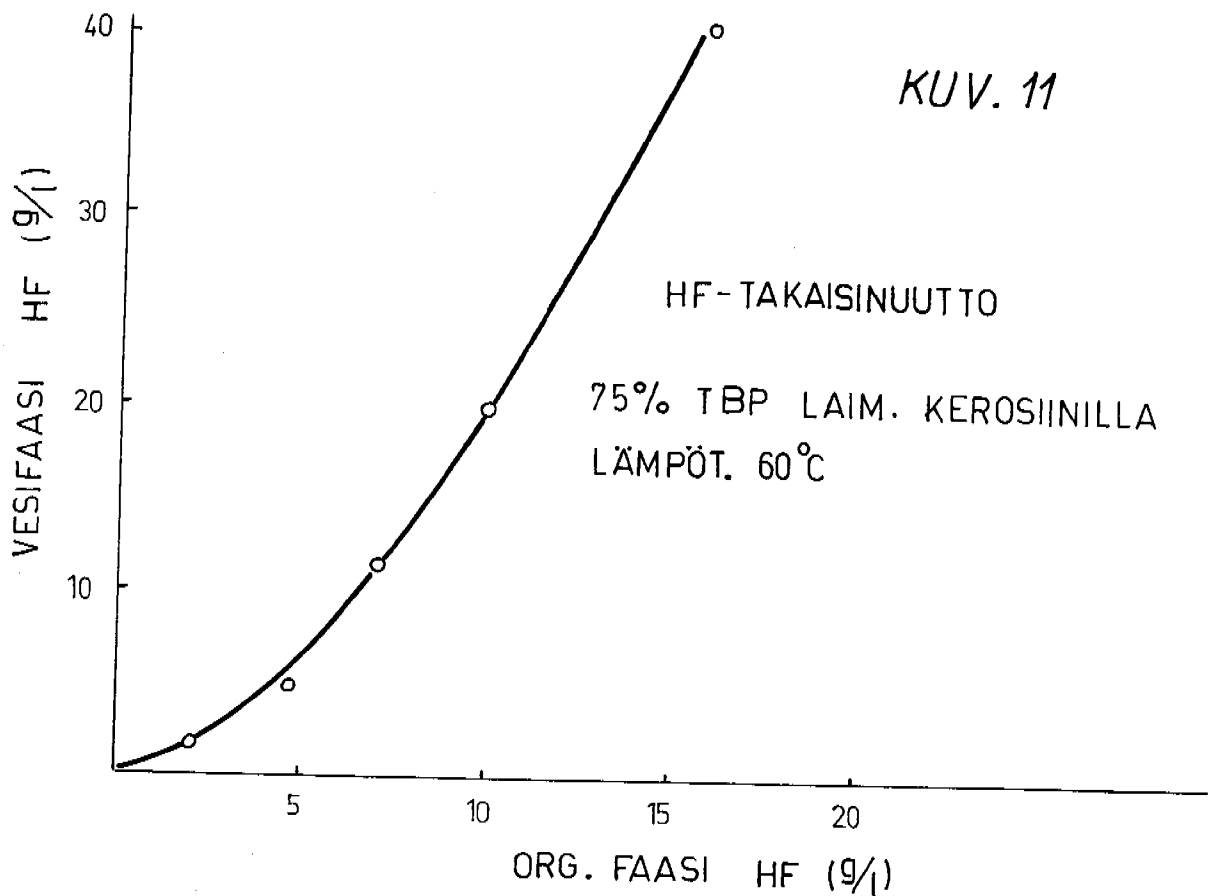
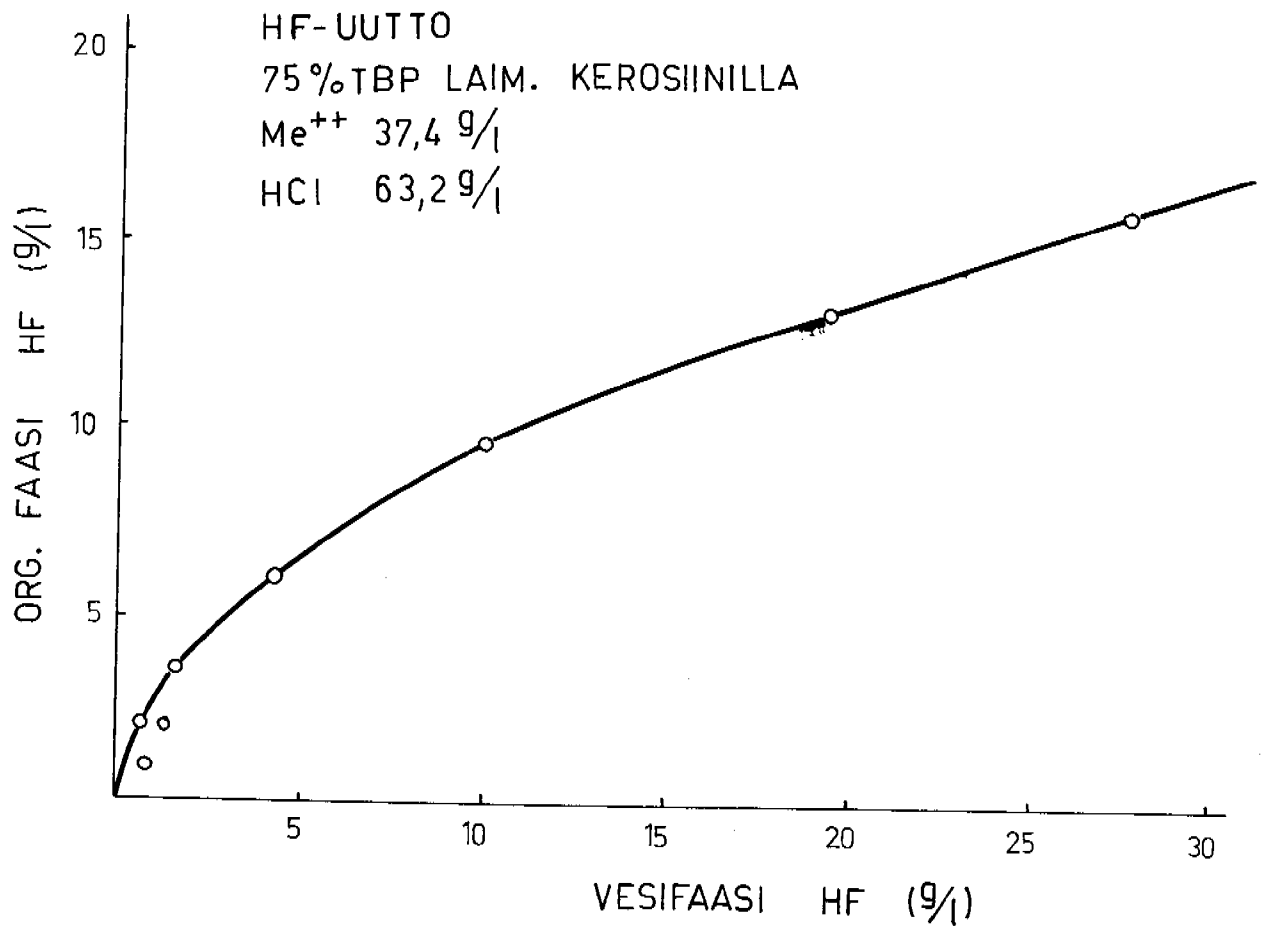
KUV. 8



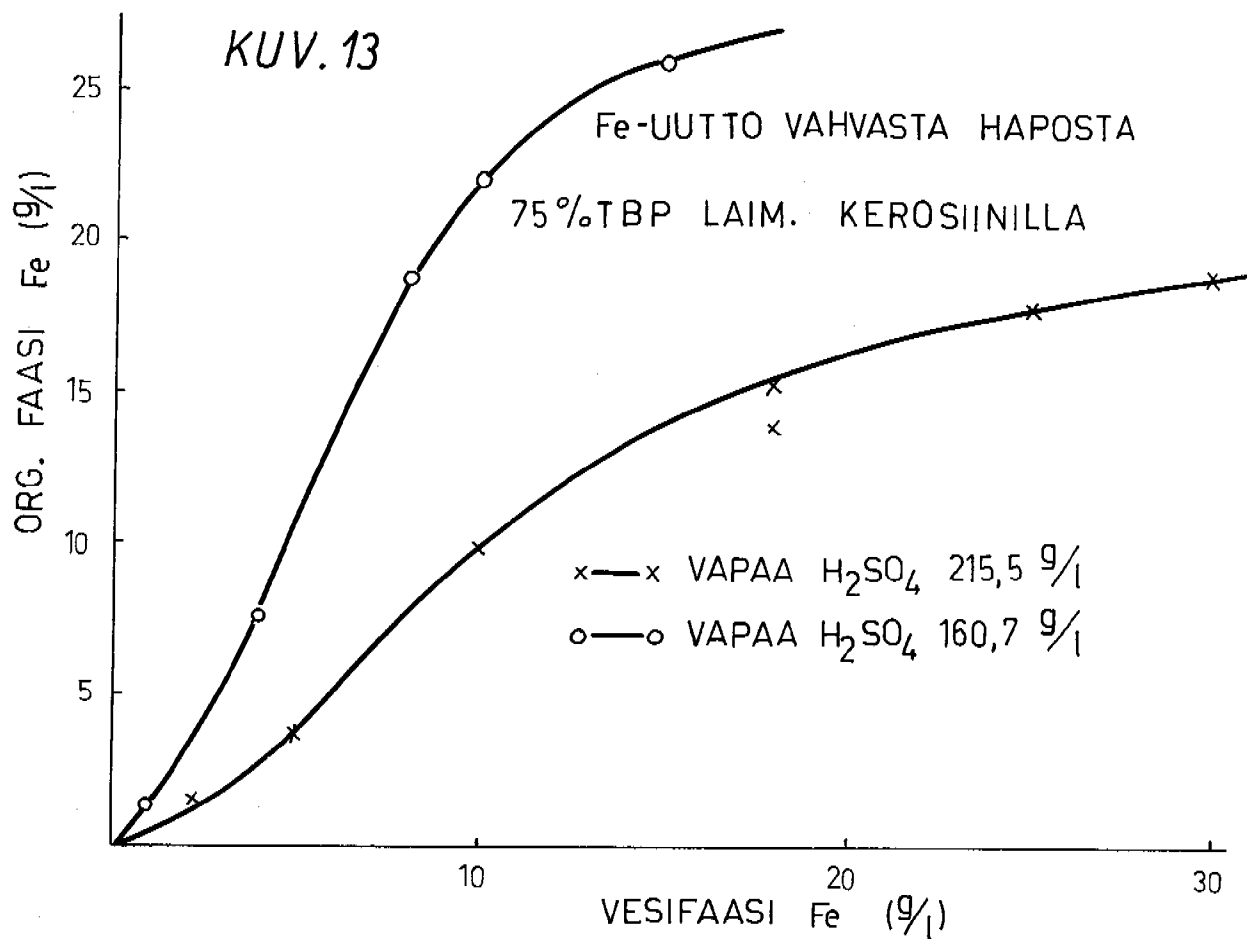
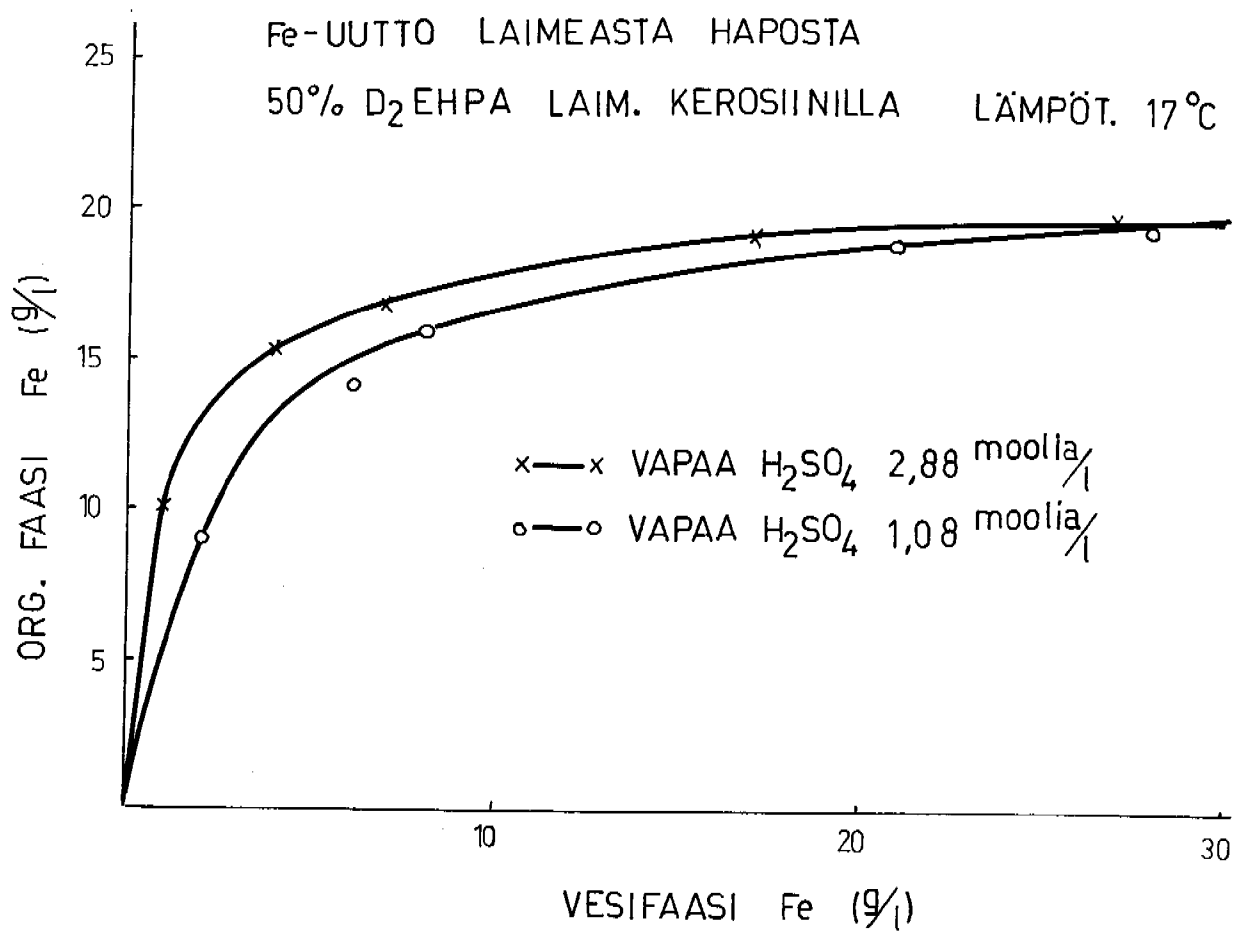
KUV. 9

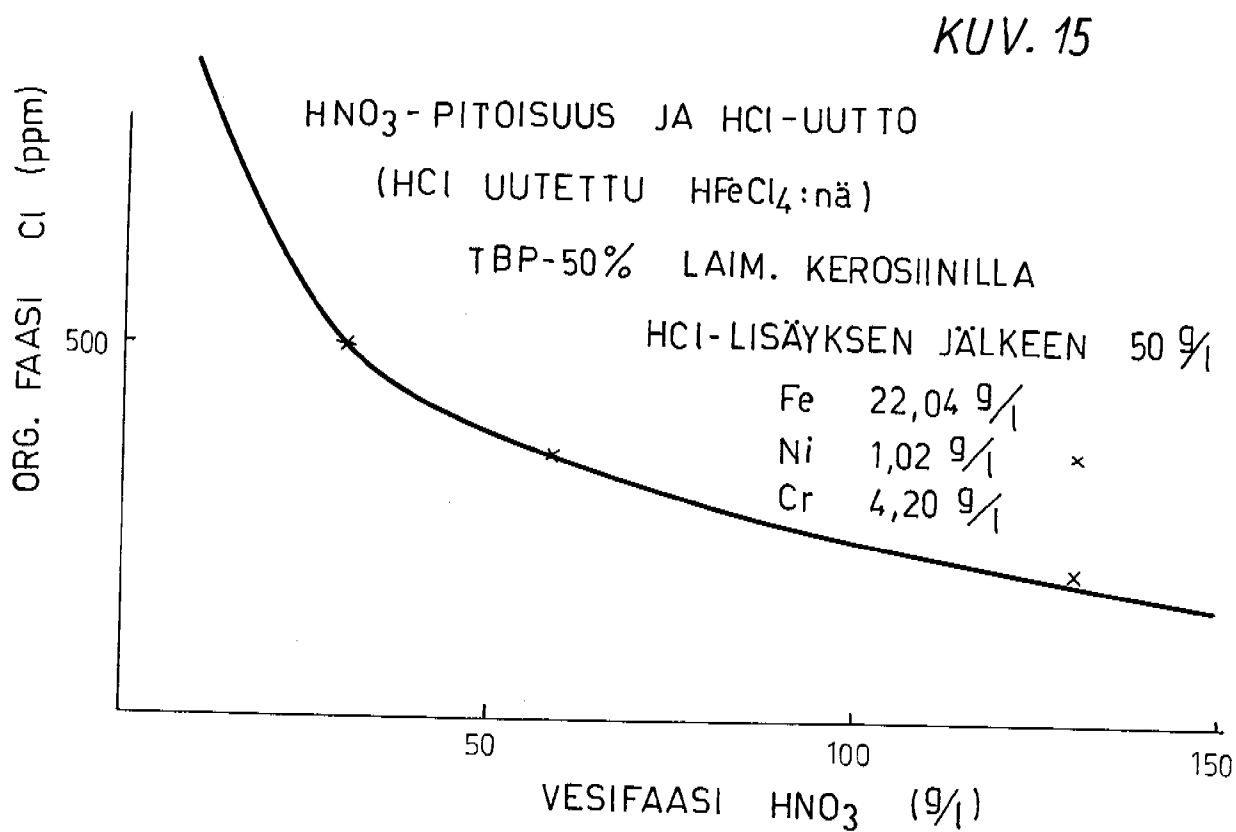
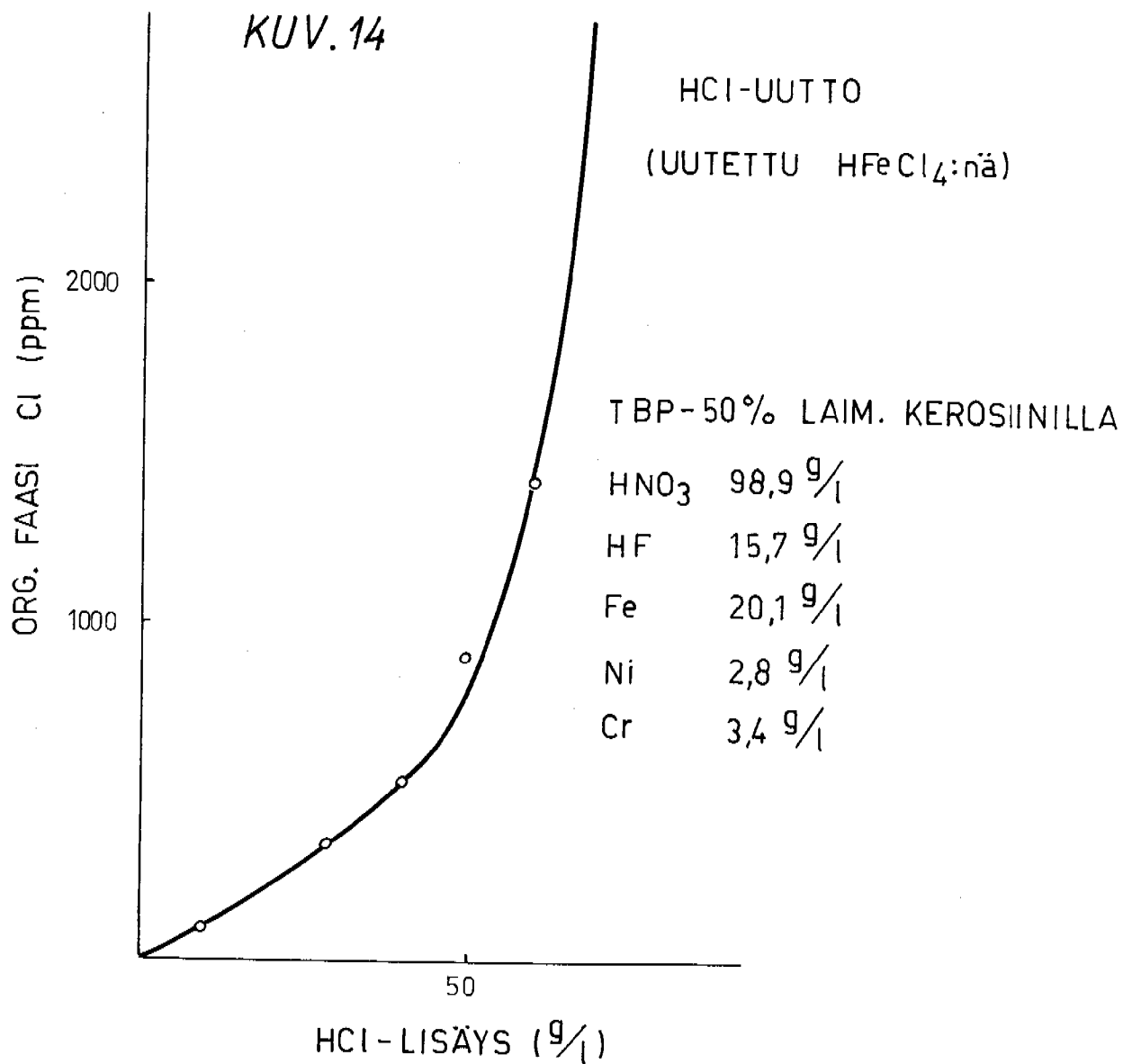


KUV. 10

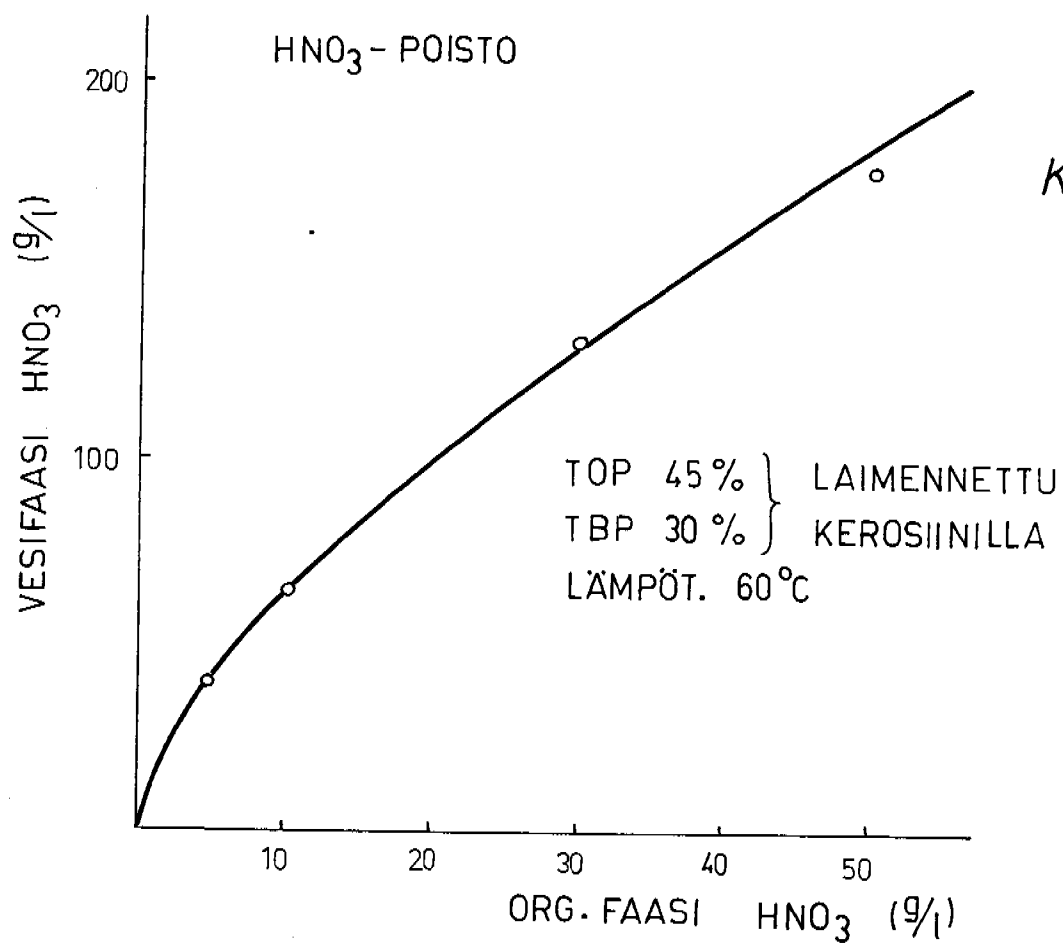
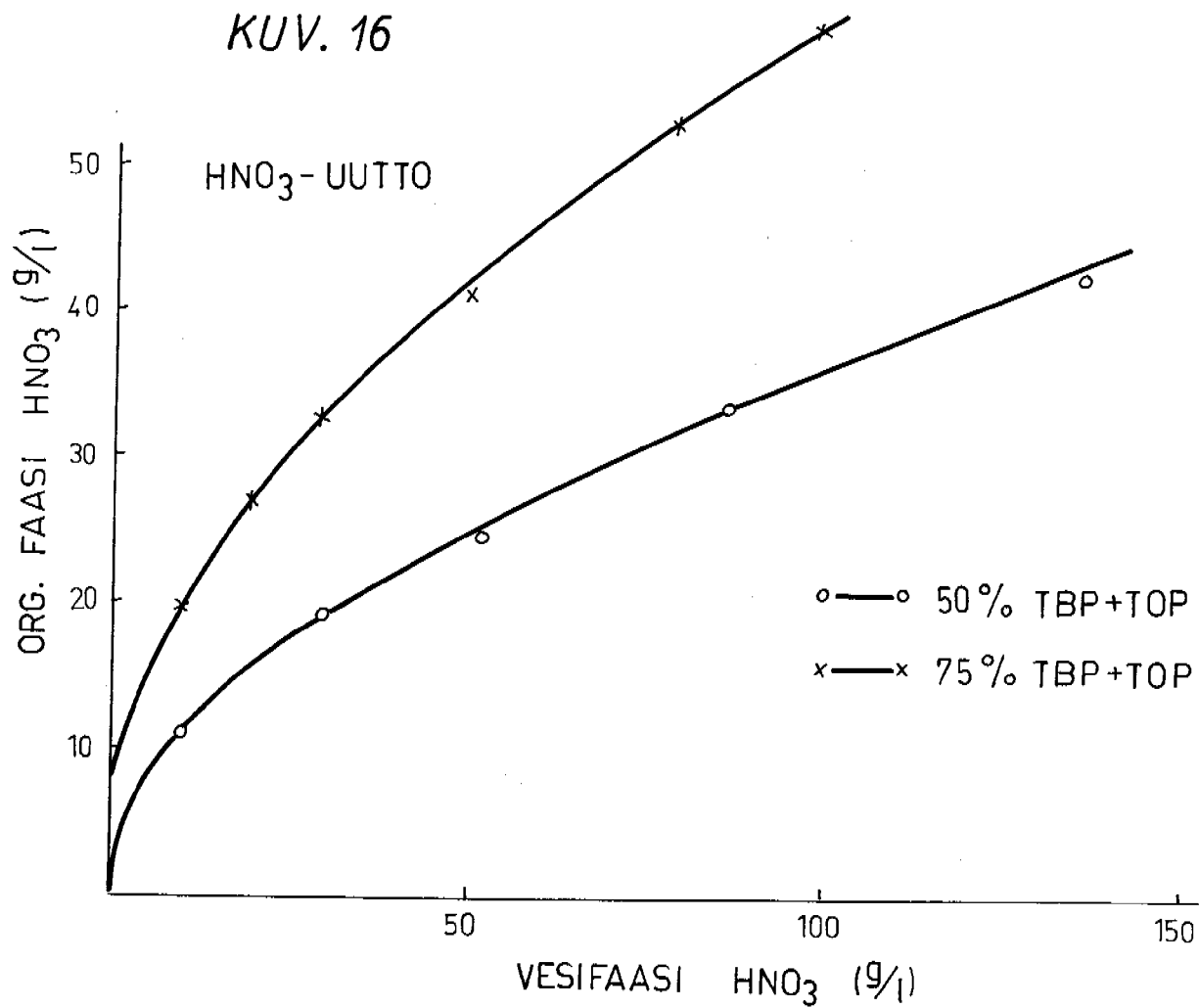


KUV. 12





KUV. 16



KUV. 17

761068

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland 4P 2.302.563 (0239/86)

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

17880 10

Allekirjoitus

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

Patentavdelningen

Bulevarden 21

00180 HELSINGFORS 18
Tel. 641 811 Postgiro 4790-8

BESLUT

Ansökningens avskrivande

Beslutets dag 08.04.1980

Patentansökan nr	Klass	Granskare	Dag då fristen utgår
761968	C 23 G 1/36	JO	08.08.1980
Dessa uppgifter skall nämnas i Er skrift till PRS			
Sökande			
Solex Research Corporation of Japan			
Adress eller ombud			
Oy Kolster Ab			

Enär Ni icke inom utsatt tid, senast på ovannämnda beslutets dag till patent- och registerstyrelsen inkommit med yttrande eller vidtagit åtgärd för att avhjälpa brist varom anmärkts i ämbetsverkets föreläggande rörande Eder patentansökning med ovanstående nummer, har patent- och registerstyrelsen med stöd av 15 § patentlagen avskrivit ansökningen.

Eder nu avskrivna ansökan återupptages, om Ni inom fyra (4) månader efter utgången av ovannämnda frist eller senast den ovannämnda dag då fristen utgår inkommer med yttrande eller vidtager åtgärd för att avhjälpa brist och inom samma tid erlägger fastställd återupptagningsavgift, 190 mk.

Den som ej nöjes åt detta beslut kan däri söka ändring hos patent- och registerstyrelsens besväravdelning medelst skriftliga besvär i tre exemplar, som egenhändigt undertecknats av ändringssökanden eller av den som upprättat besvärsskriften. Är besvärsskriften ej undertecknad av ändringssökanden skall i skrifter uppges, förutom ändringssökandens, även författarens yrke, boningskommun och postadress. Till besvärsskriften skall fogas detta beslut i original eller officiellt bestyrkt avskrift samt i tre exemplar de handlingar som ändringssökanden framlägger till stöd för besvären jämte bevis över vilken dag delfäendet ägt rum. Ändringssökanden eller hans lagligen befullmäktigade ombud skall inge besvärsskriften jämte bilagor till patent- och registerstyrelsens registratur senast före utgången av verkets öppethållningstid på sextionde (60) dagen räknat från den dag, då ändringssökanden fått del av beslutet, dagen för delfäendet oräknad. Ändringssökanden eller hans ombud, som ådagalägger att han med stöd av fullmakt eller enligt uppdrag är berättigad att handla på ändringssökandens vägnar, får på eget ansvar insända besvärsskriften till besväravdelningen även såsom betald postförsändelse eller med bud. Om besvärsskriften sändes med posten skall detta ske i så god tid att den hinner bli frambefordrad före utgången av ovan utsatt tid. Inom besvärstiden skall till patent- och registerstyrelsen erläggas stadgad besväravgift 520 mk. Bevis över att avgiften erlagts skall fogas till besvärshandlingarna.

I denna besvärshandling meddelade föreskrifter skall iakttagas vid äventyr att besvären ej upptagas till prövning, såvida ej under besvärstiden laga förfall visas.



Prövningsingenjör Jouko Osara

VP1

PRÄVÄTIMUKSENI MUKAISTA MIE-
NTELYNI OLI PIDETTÄVÄ KUN-
NITTUUN SKESKKEESTÄ HAKE-
MUSLUKSAKSI N:o 2.302.563
(C 23 g 1/26).

HAKIJA OLI PÄ 178:NI MU-
KSI KMOITETTAVA, MISTÄ UU-
SIK MÄRITTEITÄ SISÄLLI
13.1.1978 JÄTETTYÄ VAKTIMUKSIA
VASTAAN KONTTI OLI OSTA-
DETTEVISSA PERUSKIRJOISTA.
VAKTIMUKSET 7 JA 9 ENÄT
EDEN MUODOKKEISII VIITTA-
KUNNIN VAKTIMUKSII (PÄ 156).
HAKIJA KEMOTETTAKSI TOI-
MITTAKKAA VIRASTOON JÄ-
VETIKÖKSET OIKOMAISISTA UU-
TUUSTUKIINASTUOKSISTA

M⁸77

Lundberg