

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69 522

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12n,49/10

Zgłoszono: 9.IX.1966 (P 116 407)

Pierwszeństwo:

MKP C01g 49/10

Opublikowano: 26.XI.1973

Właściciel patentu: The Anaconda Company, Nowy York,
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wydzielania chlorku żelazowego z wodnego roztworu chlorków żelazowego i glinowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania chlorku żelazowego z wodnego roztworu chlorków żelazowego i glinowego.

Znany jest sposób wydzielania chlorku żelazowego z wodnego roztworu chlorków glinowego i żelazowego polegający na mieszaniu wodnego roztworu tych związków ze związkiem organicznym zdolnym do wiązania jonów żelaza w obecności obojętnej niepolarnej cieczy organicznej, a następnie oddzieleniu roztworu organicznego zawierającego chlorek żelazowy od roztworu wodnego.

W brytyjskim opisie patentowym nr. 933233 przedstawiono sposób wydzielania chlorku żelazowego z roztworów zawierających ten związek z zastosowaniem trzeciorzędowej aminy, jako związku zdolnego do wiązania jonów żelaza.

Ze względu na niską efektywność procesu, sposobu tego nie stosuje się do wydzielania chlorku żelazowego z roztworów o wysokim stężeniu chlorków żelazowego i glinowego. Ponadto znany sposób oddzielania soli żelaza od soli glinu z wodnego roztworu zawierającego te związki jest nieekonomiczny.

Stwierdzono, że roztwór czwartorzędowego chlorku amoniowego w niepolarnej cieczy organicznej, nie mieszającej się z wodą bardziej skutecznie ekstrahuje sole żelaza z wodnych roztworów zawierających sole żelaza i glinu.

W sposobie według wynalazku jako związek organiczny, zdolny do wiązania jonów żelaza, stosuje się czwartorzędowy chlorek amoniowy o ogólnym wzorze $(R^1, R^2, R^3, R^4, N)^+ + Cl^-$, w którym każdy z symboli R^1, R^2, R^3, R^4 oznacza rodnik alkilowy, alkenyloowy, aryloowy lub aralkilowy i który to chlorek amoniowy, zawiera 12–50 atomów węgla

2

w cząsteczce. Korzystnie stosuje się czwartorzędowy chlorek amoniowy zawierający w każdym z rodników 1–20 atomów węgla.

Czwartorzędowy chlorek amoniowy wytwarza się na drodze alkilowania trzeciorzędowych amin. Jako odpowiednie czwartorzędowe chlorki amoniowe w sposobie według wynalazku stosuje się na przykład:

chlorek trój-n-oktylometyloamoniowy,
chlorek trójizooktylometyloamoniowy,
chlorek dwu-n-oktylodecyloamoniowy,
chlorek trójlaurylometyloamoniowy,
chlorek metylo-trój-n-alkilo- $(C_8 - C_{12})$ -amoniowy,
chlorek trój-n-oktylo-n-propyloamoniowy,
chlorek metylo-trój-n-alkilo- $(C_8 - C_{10})$ -amoniowy,
chlorek benzylodwumetylo-n-decyloamoniowy,
chlorek dwufenylo-n-oktylometyloamoniowy,
chlorek dwumetylodwudodecenyloamoniowy,
chlorek dwumetylobenzyllo-n-alkilo- $(C_8 - C_{10})$ -amoniowy.

Czterorzędowy chlorek amoniowy, rozpuszcza się w obojętnej niepolarnej cieczy organicznej, który nie miesza się z wodą. Jako odpowiednią niepolarną ciecz organiczną stosuje się węglowodór alifatyczny lub węglowodór aromatyczny, na przykład hepten lub benzen, chlorowcowane pochodne tych węglowodorów, frakcje ropy naftowej, takie jak nafta i ich pochodne, oraz mieszaniny wymienionych substancji organicznych. Ze względów ekonomicznych oraz w celu zmniejszenia niebezpieczeństwa zapłonu w sposobie według wynalazku, jako niepolarną ciecz organiczną korzystnie stosuje się związek o wysokiej temperaturze zapłonu, taki jak nafta.

Ilość czwartorzędowego chlorku amoniowego, którą rozpuszcza się w niepolarniej cieczy organicznej zależy od ilości chlorku żelazowego zawartego w roztworze i odżądanego efektu ekstrakowania.

Według wynalazku korzystnie stosuje się 0,05–0,2 molarowy roztwór czwartorzędowego chlorku amoniowego w nafcie lub innej niepolarniej cieczy organicznej. Roztwór ten wprowadza się do roztworu chlorków żelaza i glinu o stężeniu 80–200 g, korzystnie 125–200 g jonów chlorkowych w 1 litrze roztworu.

Po zmieszaniu roztworu czwartorzędowego chlorku amoniowego w niepolarniej cieczy organicznej z wodnym roztworem chlorków żelazowego i glinowego na granicy dwóch faz – organicznej i wodnej może wytworzyć się emulsja. W następstwie tego, proces ekstrakcji jest niepełny.

Skłonność fazy organicznej i wodnej do tworzenia emulsji oraz wzajemny stosunek składników roztworów organicznego i wodnego, które przechodzą do emulsji, zależy od różnych czynników, na przykład od właściwości stosowanego czwartorzędowego chlorku amoniowego i niepolarniej cieczy organicznej, od ilości czwartorzędowego chlorku amoniowego w fazie organicznej oraz od stosunku fazy organicznej i wodnej, temperatury ekstrakcji oraz ewentualnie obecności inhibitorów emulsji zawartych w fazie organicznej.

Tworzenie się emulsji wpływa niekorzystnie na ekonomiczność procesu ekstrakcji chlorku żelazowego i na następne stadia procesu. Powstawanie emulsji można hamować lub całkowicie wyeliminować przez dodanie do roztworu organicznego inhibitorów, które powodują zmianę napięcia powierzchniowego i regulują właściwości fizyczne składników organicznych roztworu. Inhibitorami stosowanymi korzystnie do zapobiegania tworzenia się emulsji są alkohole alifatyczne, zawierające 8–16 atomów węgla, takie jak alkohol oktylowy, decylowy, dodecylowy, trójdecylowy, laurylowy, mirystylowy i ich mieszaniny. Ilość inhibitora wystarczająca do zapobieżenia tworzenia się emulsji zależy od właściwości alkoholu lub innego inhibitora jak również od innych czynników wyżej wymienionych, które wpływają na tworzenie się emulsji.

Korzystnie stosuje się inhibitor w ilości co najmniej 3% objętościowych, gdyż taka jego zawartość skutecznie zapobiega tworzeniu się emulsji. Maksymalna ilość stosowanego inhibitora nie jest przy tym ściśle ograniczona. Ze względów ekonomicznych nie stosuje się go w ilościach powyżej 25% objętościowych. Na przykład zawartość 5–10% objętościowych alkoholu decylowego w 0,1 molarowym roztworze chlorku trój-n-oktylomonometyloamoniowego w nafcie, skutecznie zapobiega tworzeniu się emulsji.

Roztwór wodny, zawierający chlorek żelazowy, oraz roztwór organiczny, zawierający wybrany odczynnik wiążący jony żelazowe, miesza się dokładnie w znany sposób, na przykład w przeciwnieprądowych wieżach ekstrakcyjnych lub w mieszalniku.

W celu wyekstrahowania dużej ilości, na przykład 75% chlorku żelazowego z roztworu wodnego do fazy organicznej należy stosować roztwór wodny o stężeniu jonów chlorkowych wynoszącym co najmniej 80 g/litr. W celu jeszcze dokładniejszego wyekstrahowania chlorku żelazowego np. do zawartości tej soli w roztworze wodnym wynoszącej poniżej 0,01 g/litr obróćce solą amoniową należy poddać wodny roztwór zawierający powyżej 125 g jonów chlorkowych/litr. Jednakże zawartość jonów chlorkowych nie powinna przekraczać około 200 g/litr. Roztwory o wyższym stężeniu jonów chlorkowych ponad 200 g/litr otrzymuje się przy ługowaniu glin za pomocą kwasu solnego o wysokim stężeniu.

Roztwory takie ze względu na wysokie stężenie jonów chlorkowych są wystarczająco nasycone w stosunku do sześciowodnianu chlorku glinu, a ich gęstość i lepkość tak wzrastają, że w tych warunkach proces ekstrakcji przebiega z trudnościami.

Stwierdzono, że w celu wyekstrahowania zasadniczo całej ilości chlorku żelazowego zawartego w wodnym roztworze, zawierającym w 1 litrze 2,5 g Fe_2O_3 , należy zachować stosunek objętościowy fazy organicznej do fazy wodnej jak 1 : 2 lub wyższy. Wielkość tego stosunku zależy od zawartości czwartorzędowego chlorku amoniowego w fazie organicznej. W sposobie według wynalazku roztwór chlorku amoniowego w niepolarniej cieczy organicznej wprowadza się do wodnego roztworu chlorków, w stosunku objętościowym 1 : 1 do 4 : 1.

Po ekstrakcji roztwór wodny, zawiera w 1 litrze mniej niż 0,05, a korzystnie mniej niż 0,03 g FeCl_3 , w przeliczeniu na Fe_2O_3 . Natomiast faza organiczna zawiera w 1 litrze od 0,5–2,0 g FeCl_3 , w przeliczeniu na Fe_2O_3 .

Chlorek żelazowy zawarty w fazie organicznej oddziela się i dzięki temu odzyskuje się niepolarną ciecz organiczną.

Wydzielenie chlorku żelazowego z fazy organicznej, zawierającej ten związek prowadzi się na drodze ekstrakcji, przez zmieszanie fazy organicznej z roztworem wodnym, zawierającym w 1 litrze korzystnie 15 g a najwyżej 25 g jonów chlorkowych i oddzielenie wodnego roztworu chlorku żelazowego od niepolarniej cieczy organicznej, którą ewentualnie wykorzystuje się powtórnie w procesie wydzielania chlorku żelazowego z wodnego roztworu chlorków żelazowego i glinowego. Przy wydzielaniu FeCl_3 z fazy organicznej za pomocą roztworu wodnego zachowuje się stosunek objętościowy fazy wodnej do fazy organicznej, wynoszący 1 : 10–1 : 15.

Niżej przytoczony przykład wyjaśnia szczegółowo przedmiot wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład. Prażoną glinę z Georgii poddaje się ługowaniu kwasem solnym w celu otrzymania kwaśnego roztworu zawierającego w 1 litrze 61 g Al_2O_3 (występującego w roztworze jako chlorek glinowy), 2,7 g Fe_2O_3 (występującego w roztworze jako chlorek żelaza) i 18,8 g kwasu solnego, przy czym całkowite stężenie jonów chlorkowych w roztworze wynosi około 150 g/litr roztworu. Kwaśny roztwór z ługowaniem miesza się w temperaturze pokojowej z roztworem organicznym, zawierającym 5% objętościowych chlorku trój-n-oktylo-metyloamoniowego, znanego w handlu pod nazwą „Alligant 336” 10% objętościowo alkoholu n-decylowego i 85% objętościowych nafty. Fazę organiczną miesza się z fazą wodną zachowując stosunek objętościowy tych faz około 2 : 1. Po dokładnym zmieszaniu, dwie nie mieszające się wzajemnie, fazy rozdziela się. Faza wodna zawiera w litrze 0,0004 g Fe_2O_3 (w roztworze w postaci chlorku żelaza), a faza organiczna zawiera w litrze 1,35 g Fe_2O_3 .

Fazę organiczną, zawierającą w litrze 1,35 g FeCl_3 , w przeliczeniu na Fe_2O_3 , miesza się z roztworem wodnym, zawierającym w litrze 10 g kwasu solnego i najwyżej 10 g jonów chlorkowych w 1 litrze roztworu. Stosunek faz organicznej do wodnej w urządzeniu ekstrahującym wynosi około 15 : 1. Po dokładnym zmieszaniu rozdziela się fazę wodną i organiczną. Oddzielona faza wodna zawiera w litrze około 18 g Fe_2O_3 , występującego w roztworze w postaci chlorku żelazowego, a zawartość żelaza w fazie organicznej zmniejsza się do ilości, przy której roztwór ten może być stosowany do ponownej ekstrakcji chlorku żelaza z kwaśnego roztworu ługującego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania chlorku żelazowego z wodnego roztworu chlorków żelazowego i glinowego przez ekstrakcję chlorku żelazowego za pomocą roztworu związku organicznego, zdolnego do wiązania jonów żelaza, w niepolarnej cieczy organicznej i następnie oddzielenie chlorku żelazowego z fazy organicznej, znamienny tym, że jako związek organiczny, zdolny do wiązania jonów żelaza stosuje się czwartorzędowy chlorek amoniowy zawierający 12–60 atomów C w cząsteczce o ogólnym wzorze $(R^1, R^2, R^3, R^4, N)^+ Cl^-$, każdy z symboli R^1, R^2, R^3 i R^4 oznacza rodnik alkilowy, alkenylowy, aryłowy lub aralkilowy i w którym każdy z rodników zawiera 1–20 atomów węgla.

2. Sposób według zastr. 1, znamienny tym, że stosuje się roztwór wodny, w którym stężenie jonów chlorkowych wynosi 80–200 g/litr, korzystnie 125–200 g/litr.

3. Sposób według zastr. 1 i 2, znamienny tym, że jako czwartorzędowy chlorek amoniowy stosuje się chlorek trój-n-oktylometyloamoniowy.

4. Sposób według zastr. 1–3, znamienny tym, że jako niepolarną ciecz organiczną stosuje się węglowodór alifatyczny, węglowodór aromatyczny, chlorowcowany węglowodór alifatyczny, chlorowcowany węglowodór aromatyczny lub mieszaninę wymienionych związków.

5. Sposób według zastr. 4, znamienny tym, że jako niepolarną ciecz organiczną stosuje się naftę.

6. Sposób według zastr. 1–5, znamienny tym, że stosuje się roztwór czwartorzędowego chlorku amoniowego

w niepolarnej cieczy organicznej, zawierający w 1 litrze 0,05–0,2 mola czwartorzędowego chlorku amoniowego.

7. Sposób według zastr. 1–6, znamienny tym, że stosuje się roztwór czwartorzędowego chlorku amoniowego w niepolarnej cieczy organicznej zawierający, jako inhibitor emulsji, jeden lub kilka alkoholi alifatycznych o 8–16 atomach węgla w cząsteczce, w ilości 3–25% korzystnie 5–10% objętościowych.

8. Sposób według zastr. 1–7, znamienny tym, że stosuje się roztwór czwartorzędowego chlorku amoniowego w niepolarnej cieczy organicznej w stosunku objętościowym do wodnego roztworu chlorków wynoszącym 1 : 1–4 : 1.

9. Sposób według zastr. 1–8, znamienny tym, że chlorek żelazowy wyekstrahowany do fazy organicznej wydziela się na drodze ekstrakcji przez zmieszanie fazy organicznej z roztworem wodnym zawierającym w 1 litrze najwyżej 25 g jonów chlorkowych i oddzielenie wodnego roztworu chlorku żelazowego od niepolarnej cieczy organicznej, którą ewentualnie zwraca się do procesu wydzielania chlorku żelazowego z wodnego roztworu chlorków żelazowego i glinowego.

10. Sposób według zastr. 9, znamienny tym, że chlorek żelazowy ekstrahuje się roztworem wodnym zawierającym w 1 litrze 15 g jonów chlorkowych.

11. Sposób według zastr. 9 i 10, znamienny tym, że przy ekstrakcji chlorku żelazowego z fazy organicznej utrzymuje się stosunek objętościowy fazy wodnej do fazy organicznej wynoszący 1 : 10–1 : 15.