

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 761256 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 761256

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC³)
C01G 23/053

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 05.05.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 05.05.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 07.11.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

06.05.1975 JP 50-55048 21.07.1975 JP 50-89433

04.12.1975 JP 50-144861 16.01.1976 JP 51-3929

(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

Titaanidioksidin valmistusmenetelmä

Förfarande för framställning av titandioxid

7656

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

Titaanidioksidin valmistusmenetelmä - Förfarande för framställning av titandioxid

Tämä keksintö koskee titaanidioksidin valmistusta jossa on erikoista että otetaan talteen, uudelleen käytettävissä oleva H_2SO_4 , erittäin puhdasta Fe oksidia ja hydroksidia ja osittain Mn, V ja Cr, jne. $FeSO_4 \cdot nH_2O$:sta sekä jäännöshaposta jossa on 20-40 % H_2SO_4 ja runsaasti raskasmetalli-ioneja, jotka ovat sivutuotteita TiO_2 :n valmistuksessa liuottamalla Ti raaka-ainetta kuten ilmeniittiä, raudanvalmistuskuonaa, kuten sähköuunikuonaa, konvertterikuonaa H_2SO_4 :ään.

Tavanomaisessa TiO_2 valmistuksessa käyttäen H_2SO_4 , tarvittava 98 %:nen H_2SO_4 tonnia kohti tuotettua TiO_2 on 35:stä 4,2:een tonniin. Kuitenkin, $FeSO_4 \cdot nH_2O$:n ja Ti yhdisteiden erotuksessa hydroksilyysi-prosesseissa ylimäärin saatujen jätehappojen taloudellinen käsittely, ei ole keksitty ja menettely varastoida tai viemäroidä ne on aiheuttanut vakavia ympäristöhaittoja. Tämä keksintö lähtee siitä että päästään näistä yllä kuvattujen tavallisten valmistusmenetelmien virheistä.

Esitettävä keksintö koskee titaanidioksidin valmistusta joka on tunnettu siitä että uudelleenkäytettävissä oleva H_2SO_4 otetaan talteen kuten myös erittäin puhdas Fe oksidi ja hydroksidi ja osittain Mn, V ja Cr jne. $\text{FeSO}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$:sta sekä jäännösseosta jossa on 90-40 % H_2SO_4 ja runsaasti raskasmetalleja jotka ovat sivutuotteita TiO_2 :n valmistuksessa liuottamalla Ti raaka-ainetta kuten ilmeniittiä, raudanvalmistuskuonaa, kuten sähköuunikuonaa, konvertterikuonaa H_2SO_4 :ään.

Keksinnön yhteenveto on seuraava:

Esitettävässä keksinnössä ei jäänöshappoja eikä $\text{FeSO}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ synny kuten seuraavassa ilmenee. Esikäsitelty vesiliuos Ti raaka-aineiden H_2SO_4 :llä liuotuksen jälkeen saatetaan kosketukseen ja sekoitetaan orgaanisen liuottimen (A) kanssa jotta metalli-ionit kuten Cr^{3+} ionit erottuvat ensimmäisessä vaiheessa ja jäänös saadun vesiliuoksen Ti ioneista erotetaan tunnetun hydrolyysiprosessin avulla toisessa vaiheessa. Metallionit kuten Ti, Mn ja V ionit jotka jäävät vesiliuokseen uutetaan orgaaniseen liuottimeen (B) kolmannessa vaiheessa, orgaaninen liuotin (C) uuttoon Fe ioneja vesiliuoksesta sen jälkeen kun Fe^{2+} ionit on hapetettu Fe^{3+} ioneiksi 4:ssä vaiheissa ja V^{5+} ionit vesiliuoksessa uutetaan orgaaniseen liuottimeen (D) 5:ssä vaiheessa. Vesiliuos 5:stä vaiheesta on talteenotettu hapon raaka-aineiden liuotukseen.

Toinen erikoispiirre keksinnössä koskee Fe ionien uuttamista vesiliuoksesta käyttäen Cl_2 kaasua hapetukseen kuten seuraavassa esitetään. Vesiliuoksessa olevien Fe^{2+} ionien, kolmannesta vaiheesta, Cl_2 kaasun avulla Fe^{3+} ioneiksi muuttamisen jälkeen, lisätään HCl määrä joka tarvitaan uuttamaan Fe^{3+} ionit vesiliuoksesta Fe kloridikompleksina saatuun vesiliuokseen ja saatetaan yhteen orgaanisen liuottimen kanssa (E) jotta Fe-Cl ionit siirtyisivät orgaaniseen faasiin.

Kolmas erikoispiirre keksinnössä liittyy energiasäästöön hapon väkevöimisprosessissa. $\text{FeSO}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ joka syntyy sivutuotteena esikäsittelevaiheessa liuotetaan veteen tai happoa joka on saatu 4:stä vaiheesta, Fe^{2+} ionien hapetus vesiliuoksessa Fe^{3+} ioneiksi viedään loppuun ja Fe^{3+} ionit uutetaan vesiliuoksesta orgaaniseen faasiin käyttäen orgaanista liuotinta (C). Talteenotetun hapon väkevöityden nousu uudistamalla useaan kertaan yllä esitetty käsittely antaa energiasäästöä seuraavassa hapon väkevöimisprosessissa.

Neljäs erikoispiirre keksinnössä koskee $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:n sopivaa käsittelyä Mn ja Fe ionien osittaisessa uuttamisessa kuten alla esitetään. $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sivutuotteen veteen liuotuksen jälkeen, Mn^{2+} ionit uutetaan orgaanisella liuottimella (F) vesiliuoksesta orgaaniseen faasiin jotta erotus Fe^{2+} ioneista tapahtuisi, Fe^{2+} ionit hape-tetaan Fe^{3+} ioneiksi ja sitten nämä uutetaan orgaaniseen faasiin orgaanisella liuottimella (C). Talteenotetun hapon väkevöinti tapah-tuu toistamalla useaan kertaan yllä mainittu käsittely tarpeen mu-kaan ja kierrättämällä raaka-aineiden liuottamiseksi väkevöintipro-sessin kautta.

Viides erikoispiirre keksinnössä koskee talteenottokustannus-ten pienentämistä nostamalla Fe väkevyys vesiliuoksessa jota käyte-tään HCl :n ja Fe:n talteenotto-prosessissa kuten alla on esitetty. Fe väkevyys vesiliuoksessa jota käytetään HCl :n ja Fe:n talteenotto-prosessissa nostetaan uuttamalla Fe^{3+} ionit orgaanisen liuottimen (C) vaihto-uutolla orgaanisella liuottimella (E) ja vesistrippauk-sella. Korotettu Fe-väkevyys antaa talteenottokustannussäästöä.

Kuudes erikoispiirre keksinnössä koskee Fe yhdisteiden tyy-dyttävää talteenottoa käyttäen sekä nesteuuttoa että kalvo-elektro-lyysitekniikkaa kuten alla esitetään. Orgaanisen liuottimen (C) tai E vaihtouuttoliuos lisätään kalvoelektrolysaattorin katodiosaan, Fe^{3+} ionit pelkistyvät tässä Fe^{2+} ioneiksi, vapaata happoa siirre-tään anodiosaan ja hydratoitu Fe oksidi tai hydroksidi saadaan tal-teen ilmalla tai hapella jolloin vesiliuos katodipuolella sisältää vähemmän vapaata happoa.

Seitsemäs erikoispiirre keksinnössä koskee orgaaniseen liuottimeen (B) mukaanuutettujen metalli-ionien osittaista talteen-ottoa kuten seuraavassa esitetään. Mn, V ja Fe ionit jotka ovat siirtyneet orgaaniseen liuottimeen (B) pestään talteen HCl :llä tai H_2SO_4 :llä, Ti ionit orgaanisessa liuottimessa (B) vaihto-uutetaan vesiliuokseen $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3$ liuoksella, ja sitten orgaaninen liuos joka on muuttunut H tyypistä NH_3 tyyppiseksi yllä mainitussa käsit-telyssä muutetaan taas H tyyppiseksi H_2SO_4 :llä. Kun Cr^{3+} ioneja on uutettu mukaan orgaaniseen faasiin voidaan ottaa talteen vesiliuok-seen $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ tai $\text{HCl} + \text{NaCl}$ liuoksella. Täten, eri metalli-ionit jotka ovat kulkeutuneet orgaaniseen liuottimeen (B) saadaan osittain talteen. Kun Al^{3+} ja Mg^{2+} ioneja on kertynyt talteenotettuun happoon

sen kierrätyksen yhteydessä näitten ionien väkevyyden nousu alennetaan poistamalla osan niistä uuttolaitoksesta ja poistetusta liuoksesta otetaan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ talteen neutraloimalla NH_3 :llä.

Koska haluttu tavoite on saavutettavissa prosessitoteutuksissa jotka pohjautuvat tähän keksintöön tavanomaisen TiO_2 valmistusprosessin myötä, TiO_2 valmistuksen valvonta ja tuotteen laatu on muuttumaton joten tämän keksinnön käytännön toteutus on hyvin helppo ja arvokkaiden metallien kannattava talteenotto joka ei tähänasti ole ollut mahdollista tulee mahdolliseksi. Näinollen, keksinnöllä on tähän liittyvillä teollisuudenaloilla arvoa.

Keksinnön tarkempi selvitys:

Keksintö selvitetään yksityiskohtaisesti kuviin viitaten.

Kuviot 1 ja 2 esittävät keksinnön mukaista yleistä virta-kaaviota.

Kuvio 3 esittää Nb:n uuttotasapainokäyrää amiinilla ensimmäisessä vaiheessa.

Kuvio 4 esittää Cr^{3+} :n uuttotasapainokäyrää amiinilla ensimmäisessä vaiheessa.

Kuvio 5 esittää Cr^{3+} :n vaihtouuttotasapainokäyrää HCl :llä tai H_2SO_4 :llä ensimmäisessä vaiheessa.

Kuvio 6 esittää Cr^{3+} ionien uuttotasapainokäyrää sulfaattiliuoksesta kolmannessa vaiheessa.

Kuvio 7 esittää Ti^{4+} ionien uuttotasapainokäyrää kolmannessa vaiheessa.

Kuvio 8 esittää Ti^{4+} ionien vaihtouuttotasapainokäyrää kolmannessa vaiheessa.

Kuvio 9 esittää Cr^{3+} ionien vaihtouuttotasapainokäyrää kolmannessa vaiheessa.

Kuvio 10 esittää Fe^{3+} ionien uuttotasapainokäyrää D2EHPA:lla neljännessä vaiheessa.

Kuvio 11 esittää HFeCl_4 :n uuttotasapainokäyrää TBP:llä neljännessä vaiheessa.

Kuvio 12 esittää FeCl_4^- :n uuttotasapainokäyrää amiinilla neljännessä vaiheessa.

Kuvio 13 esittää Fe^{3+} ionien vaihtouuttotasapainokäyrää neljännessä vaiheessa.

Kuvio 14 esittää HFeCl_4 :n ja FeCl_4^- :n vaihtouuttotasapainokäyrää neljännessä vaiheessa.

Kuvio 15 esittää V^{5+} ionien uuttotasapainokäyrää viidennessä vaiheessa.

Kuvio 16 esittää V^{5+} ionien uuton ja pH:n välistä riippuvuutta.

Kuvio 17 esittää V^{5+} ionien vaihtouuttotasapainokäyrää viidennessä vaiheessa.

Kuvio 18 esittää Fe^{3+} ionien uuttokertoimen riippuvuutta H_2SO_4 väkevyydestä.

Kuvio 19 esittää Mn^{2+} ja Fe^{2+} ionien uuttokertoimien ja pH:n välistä riippuvuutta.

Kuvio 20 esittää Fe^{2+} ionien pesutasapainokäyrää.

Seuraava selvitys perustuu keksijöiden suorittamiin kokeisiin. Tyypillinen analyysi ilmeniitille joka yleisesti käytetään TiO_2 :n raaka-aineena esitetään alla:

TiO_2	FeO	Fe_2O_3	V_2O_5	MnO	Cr_2O_3	MgO
54,20	26,60	14,20	0,16	0,40	0,07	1,03
53,13	19,11	22,95	0,19	0,94	0,03	0,92

arvot ovat paino-%.

Liuosta 2,5:een tonnia yllä kuvattua raaka-ainetta 1 tonnia kohti TiO_2 tuotetta sulfatoidaan 3,5:sta 4:ään tonnilla 98 % H_2SO_4 . Jännityksen ja liuotuksen jälkeen, Fe^{3+} jouset vesiliuoksessa pelkistetään täydellisesti romuraudalla. Kirkas liuos saadaan aikaan poistamalla liukenemattomat jätteet. Saadun vesiliuoksen kemiallinen koostumus sen jälkeen kun osa Fe ioneista on poistettu $FeSO_4 \cdot nH_2O$ kiteinä on esitetty alla.

TiO_2	Fe^{2+}	$T \cdot H_2SO_4$	Cr^{3+}	Mn^{2+}	V^{4+}	Mg^{2+}
200	32	300	0,1	1,8	0,3	1,6

arvot ovat g/l.

Synteettinen liuos jolla oli yllä esitetty kemiallinen koostumus eikä ollenkaan sisältänyt Fe^{3+} ioneja oli standardiliuoksena seuraavassa kokeessa.

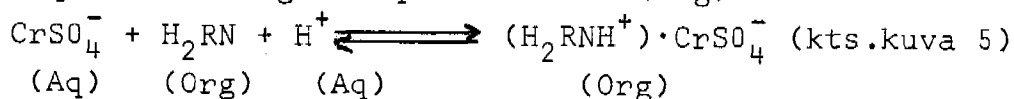
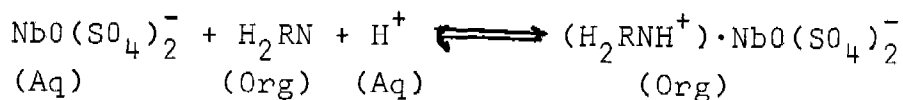
(1) Ensimmäinen vaihe

Cr^{3+} ja Nb^{5+} ionien uuttaminen orgaanisella liuottimella (A) suoritetaan ennen hydrolyysiprosessia johtaen näitten paremmasta uuttotaipumuksesta alhaisen väkevyyden omaavaan happoon ja lämpimämpään vesiliuokseen. Orgaaninen liuotin (A) kaasun primäärisestä, sekundäärisestä, tertiäärisestä tai kvaternäärisestä amiinista,

esim., "Primene JMT:stä" (kauppanimi, primäärinen amiini jota valmistaa Röhm & Haas), "Amberlite LA-1:stä" (kauppanimi, sekundäärinen amiini jota valmistaa Röhm & Haas), "Alamine 336:sta" (kauppanimi, tertiäärinen amiini jota valmistaa General Mills), ja "Aliquat 336:sta" (kauppanimi, kvaternäärinen amiini jota valmistaa General Mills), 2-5 %:sta korkeampaa alkoholia kuten oktanoli, dodekanoli tai isodekanoli joka toimii modifiointiaineena ja aromaattisesta, alifaattisesta tai parafiinihiilivedystä liuottimena. Orgaaninen liuotin jota käytettiin tässä kokeessa esittää vain yhden esimerkin ja tietysti samantapaisia orgaanisia liuottimia voidaan käyttää.

- Uuttaminen -

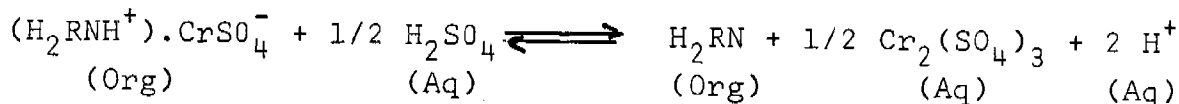
Uuttokoe tehdään Cr^{3+} :n ja Nb^{5+} ionien korotetulla väkevyydellä lisäämällä sopivasti $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$:a ja NbCl_5 :ttä yllä kuvattuun vesiliuokseen. Cr^{3+} ja Nb^{5+} ionit uuttautuvat alla esitettyjen kaavojen mukaan. (Kats.kuva 3)



Cr^{3+} ionien uutto tapahtuu määrällisesti järjestyksessä primäärinen amiini sekundäärinen amiini tertiäärinen amiini. Kuitenkin Nb^{5+} ionien uutossa on eri amiinien välillä pieni ero. Päätekijät Cr^{3+} ionien uutossa ovat lämpötila, vapaan hapon kosketusaika ja väkevyys. Suuri uuttotaipumus Cr^{3+} ioneille on alemmassa 50:sta 80°C:n lämpötilassa ja vapaan hapon pitkällä kosketusajalla sekä suurella väkevyydellä.

- Strippaus -

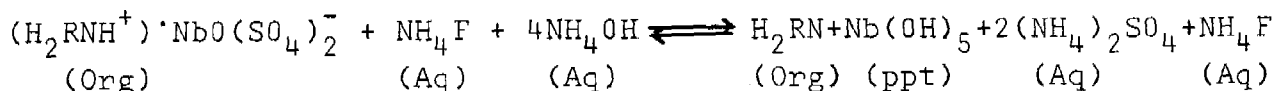
Cr^{3+} ionit jotka ovat siirtyneet orgaaniseen liuottimeen (A) pestään pois orgaanisesta faasista HCl :llä tai H_2SO_4 :llä alla esitetyn kaavan mukaan.



Vaihto-uuttokoe (kts. kuva 5)

Lämpötila. Vaihto-uutto %			Lämpöt. Vaihto-uutto %		
15 % HCl	20°C	88,9 %	20% H_2SO_4	20°C	81,4 %
20 % HCl	20°C	99,0 %	30% H_2SO_4	60°C	98,0 %.

Kun Cr^{3+} ionit on poistettu orgaanisesta liuottimesta (A) Nb^{5+} ionit pestään pois orgaanisesta faasista $\text{NH}_4\text{F} + \text{NH}_3$ liuoksella alla olevan kaavan mukaan.



(2) Toinen vaihe

Suuri osa Ti ioneista poistetaan Ti hydroksidina vesiliuoksesta josta Cr^{3+} ja Nb^{5+} ionit on uutettu, hydrolyysiprosessissa. Titaanipoiston jälkeen nesteen kemiallinen koostumus on suurinpiirtein alla esitetty:

TiO_2	Fe^{2+}	$\text{T} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	Cr^{3+}	V^{4+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}
7	32	300	Tr	0,3	2,8	1,6

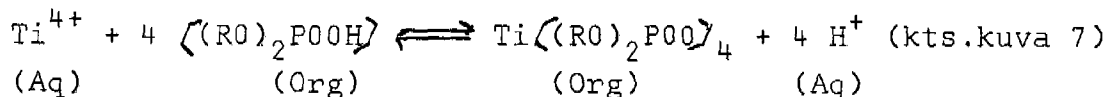
Arvot ovat g/l

(3) Kolmas vaihe

Ti ionit ja osa V^{4+} ioneista vesiliuoksessa uutetaan orgaaniseen faasiin orgaanisella liuottimella (B). Jos Cr^{3+} ioneja on läsnä ensimmäisen vaiheen poisjätto johtaa Cr^{3+} ionien mukaantuuttoon Ti ionien kanssa orgaaniseen liuottimeen (B) kuten esitetään kuviossa 6. Orgaaninen liuotin (B) koostuu alkyylifosforihaposta, esim. D2EHPA (Di-2-etyyliheksyylifosforihappo) ja H_2DDP (mono-dodesyyli-fosforihaposta, 2-5 %:sta korkeampia alkoholeja kuten oktanoli, dekanoli tai isodekanoli modifiointiaineena ja aromaattisesta, alifaattisesta tai parafiinihiilivedystä laimentimena.

- Uutto -

Ti^{4+} ionit uutetaan orgaanisella liuottimella (B) alla olevan kaavan mukaan.



Saatu liuos sisältää pienen määrän V^{5+} ioneja jotka uuttautuvat vain vähän. Fe^{3+} ioneja ei yleensä tavata saadussa liuoksessa, mutta jos Fe^{3+} ioneja esiintyvät siinä, ne uuttautuvat täydellisesti kuten Ti^{4+} ionit. Mn^{2+} ionit uuttautuvat kun vapaan hapon väkevyys alenee.

- Jatkuvan uuton koe -

Neste jota alla olevassa taulukossa esitetään käsiteltiin jatkuvatoimisesti orgaanisella liuottimella (B) virtauksen ollessa 0,15 l/min. käyttäen sekoitus-laskeutusastiaa (100 mm W x 500 ml x 180 mm H). Sekoitin oli imupumpputyyppejä ja se pyöri 120-310 n/min.

laskeutusaltaan rajapinnan korkeudesta riippuen, käyttäen jatkuvasäädteistä nopeudensäädintä. Orgaaninen liuos jota käytettiin koostui 20 %:sta D2EHPA, 3 %:sta oktanolia ja bensiiniä laimentimena.

Kolmas vaihe - Uutto

Laite	Virtausosamäärä Tulo(Aq)					Poisto(Aq)			
	O/A	Ti	V	Fe	H ₂ SO ₄	Ti	V	Fe	H ₂ SO ₄
5 vaiheinen sekotinlaskeutin	1,0/1,0	7,1	0,2	31,8	300	tr 0,18	31,8	300	

Poisto (Org)				Liuotin	
Ti	V	Fe	H ₂ SO ₄	20 % D2EHPA	
7,1	0,02	<0,01	<0,1	3 % oktanolia bensiinillä laimennettu	

Arvot ovat g/l

- Pesu -

V⁴⁺, Fe³⁺ ja Mn²⁺ ionit, jotka uuttautuvat alhaisessa happoväkevyydessä, myötäuutettuina Ti⁴⁺ ionien kanssa orgaaniseen liuottimeen (B) pestään pois orgaanisesta liuottimesta (B) HCl, H₂SO₄ tai HNO₃:lla, mutta Ti⁴⁺ ja Cr³⁺ ionit eivät peseydy pois.

Pesukoe 15 %:lla HCl:lla

Metalli-ioni- väk. org. faasissa	Virtaama osam. O/A	Lämpöt.	Sekoitus- aika	Vaihtouutto %
Mn ²⁺ 0.2 g/l	1.0	Huoneen lämpötila	15 min.	99.5%
V ⁴⁺ 0.5 g/l	1.0	"	"	99.0%
Fe ³⁺ 1.0 g/l	"	"	"	98.5%
Cr ³⁺ 0.5 g/l	"	60°C	30 min.	0 %
Ti ⁴⁺ 7.0 g/l	"	huoneen lämpötila	"	0 %

Orgaaninen liuotin (B) jossa on uutetut Ti ionit pestään HCl, H₂SO₄ tai HNO₃:lla jotta Ti⁴⁺ ionien kanssa orgaaniseen liuottimeen B uutetut V⁴⁺ ja Mn²⁺ jne ionit saataisiin poistettua. Valinta HCl, H₂SO₄ tai HNO₃:n kesken pesuliuoksena tehdään sen jälkeen kun V:n ja Mn:n jne talteenottomuoto on selvillä. Orgaaninen liuotin (B) pesuprosessin jälkeen sisältää vain Ti⁴⁺ ioneja, mutta sisältää myös

Cr^{3+} ioneja jos ensimmäinen vaihe jätetään pois.

- Jatkuvatoimisen pesun koe -

Koelaitteisto on sama kuin uuttausprosessille ja virtaamat orgaaniselle ja vesiliuokselle ovat 0,5 l/min. ja 0,05 l/min.

Kolmas vaihe - Pesu

Laite	Virtaama osa- määrä O/A	Tulo(Org)		Meno(Org)		Meno(Aq)		Huom! Lämpöt. 35°C
		Ti	V	Ti	V	Ti	V	
5 Vaihe sekoitin- laskeutin	10/1	7.10	0.02	7.10	0.01	-	0.2	Pesuliuos 15 % HCl

Arvot ovat g/l

- Strippaus -

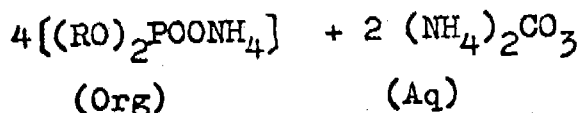
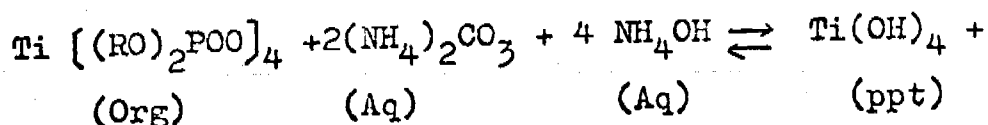
Ti^{4+} ionit orgaanisessa liuottimessa (B) pesun jälkeen strippataan seuraavassa strippausprosessissa.

Vaihto-uuttokoe Ti ioneille eri uuttoliuoksilla

Virtaama osamäärä: 0/A = 1/1, sekoitusaika: 15 min. lämpöt. huoneen lämpöt.

Vaihto-uutto %		Vaihto-uutto %	
6N H_2SO_4	0	0.5 N HF	64.71
12N H_2SO_4	0	0.5N NH_4F	75.03
6N HCl	0	6N H_2SO_4 + 1% H_2O_2	36.04
12N HCl	0	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0
4N HNO_3	0	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + NH_3	98.0
8N HNO_3	0.4	Kyll. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	99.5
11N H_3PO_4	5.7	1M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + NH_3	99.5

Vaihto-uuttokoiden tuloksista seuraa että 0,5 M - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + NH_3 liuos jonka pH pidetään välillä 7 ja 9,5 ja yli 2 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + NH_3 liuokset joitten pH pidetään yli 7,0 ovat sopivimmat vaihtouuttoliuokset Ti ioneille mitä tulee kustannuksiin ja seuraaviin operaatioihin. Täten, vaihtouuton mekanismi Ti ioneille on esitetty alla.



Kuten yllä olevasta kaavasta selviää, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ jota käytetään vaihto-uutossa muodostaa HCO_3^- ioneja Ti:n vaihtoutuon yhteydessä ja syntynyt HCO_3^- joni reagoi NH_3 :n kanssa muodostaen uudelleen $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Kolmas vaihe - Strippaus

Laite	Virtaama osamäärä O/A	Tulo(Org) Ti	Poisto(Org) Ti	Poisto(Aq) Ti	Huom!
5 vaihe sekoitin- laskeutin	1/1	7,10	0,01	7,10*	$1\text{M}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + NH_3 pH: 9,5 lämpöt. 23°C

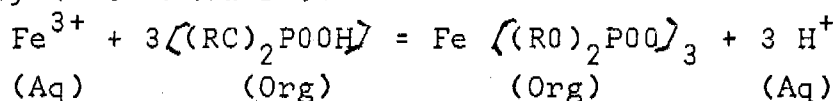
Huom! Ti^* on arvo vaihto-uuttoliuoksessa on saatu uudelleen sulattamalla saostuma $\text{Ti}(\text{OH})_4$:nä. Kun orgaaninen liuotin (B) tulee NH_4 tyyppiseksi Ti strippauksessa, se muuttuu H tyyppiseksi H_2SO_4 tai HCl :llä seuraavassa prosessissa. Kun Cr^{3+} ionit myötä-uuttautuvat, Cr^{3+} ionit strippautuvat H_2SO_4 + H_2O_2 :lla, HCl + H_2O_2 :lla tai HCl + NaCl liuoksella ja täten NH_4 tyyppinen orgaaninen liuotin (B) muuttuu H tyyppiseksi. (Kts.kuva 9).

(4) Neljäs vaihe

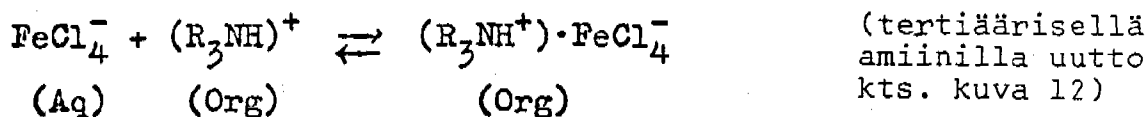
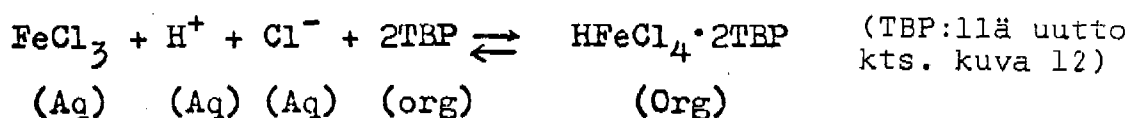
- Uutto -

Fe^{2+} ionit liuoksessa mistä Ti ionit erotetaan muutetaan Fe^{3+} ioneiksi H_2O_2 :lla, hapolla, korkeapaineisella ilmalla tai sähköhapetuksella ja Fe^{3+} ionit vesiliuoksessa uutetaan sitten orgaaniseen liuottimeen (C). Orgaaninen liuotin (C) koostuu alkyylifosforihaposta, esim. D2EHPA:sta, seosliuottimesta jossa on alkyylifosforihappoa ja LIX-63 (kauppanimi, kelaattireagenssi jota valmistaa General Mills) tai α -bromilauriinihaposta, 2-5 %:sta korkeampia alkoholeja modifiointiaineena ja aromaattisesta, alifaattisesta tai parafiinihiilivedystä laimentimena.

Fe^{3+} ionien uuttomekanismi alkyylifosforihapolla on alla esitetty (kts. kuva 10).

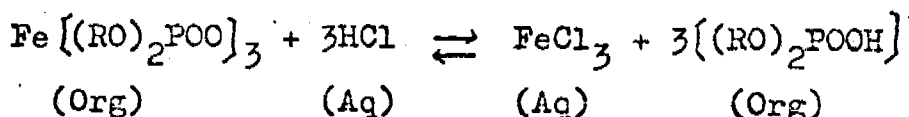


Kun taas, Fe^{2+} ionit hapetetaan Fe^{3+} ioneiksi käyttäen Cl_2 kaasua ja uuttautuvat orgaaniseen faasiin orgaanisella liuottimella (E) riittävän HCl lisäyksen jälkeen vesifaasiin jotta Fe^{3+} ionit uuttautuisivat Fe kloridikompleksina. Orgaaninen liuotin (E) koostuu fosforihappoesteristä, esimerkiksi, TBP:stä (tri-butyylifosforihappo), TOP:stä (trioktyylifosforihappo), DBBP:stä (di-butyylibutyylifosforaatti) tai TOPO:sta (tri-oktyylifosfiinioksidi) ja aromaattisesta, alifaattisesta tai parafiinihiilivedystä laimentimena. Lisäksi, orgaaninen liuotin (E) voi koostua primäärisestä, sekundäärisestä, tertiäärisestä tai kvaternäärisestä amiinista, korkeammasta alkoholista modifiointiaineena ja aromaattisesta, alifaattisesta tai parafiinihiilivedystä laimentimena. Kokeessa käytettiin Primene-JMT primäärisenä amiinina, LA-1 sekundäärisenä amiinina, Alamiini 336 tertiäärisenä amiinina ja Aliquat 336 kvaternäärisenä amiinina. Tietysti vastaavia amiineja voidaan käyttää esitettyjen amiinien rinnalla. Lisäksi, seosliuotin fosforihappoesteriä kuten TBP ja tertiäärinen amiini kuten TOA (tri-oktyyliamiini) voidaan käyttää. Fe ionit uuttautuvat orgaaniseen faasiin fosforihappoesterillä tai amiinilla alla olevien kaavojen mukaan.

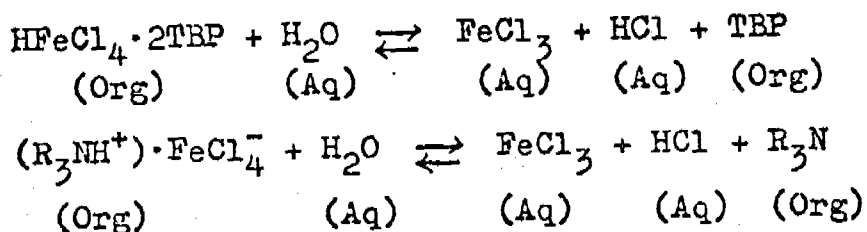


- Strippaus -

Fe^{3+} ionit jotka ovat uuttautuneet orgaaniseen faasiin orgaanisella liuottimella (C) stripataan orgaanisesta faasista HCl :llä ja orgaaninen liuotin (C) otetaan talteen kuten seuraavassa kaavassa esitetään.



Kun taas Fe kloridikompleksi joka on uuttautunut orgaaniseen faasiin orgaanisella liuottimella (E), strippataan orgaanisesta faasista vedellä ja orgaaninen liuotin (B) otetaan talteen alla esitettyjen kaavojen mukaan (kts. kuva 14).



- Jatkuvatoimisen uuttauksen ja strippauksen koelaitteisto jota käytettiin kokeessa on sama kuin ensimmäisessä vaiheessa. Virtaamat orgaaniselle ja vesifaasille olivat 0,1 l/min.

Uutto

Laitteis- to	Virtaama osamäärä	Tulo(Aq)		Poisto(Aq)		Poisto(Org)		Huom!
		Fe	H ₂ SO ₄	Fe	H ₂ SO ₄	Fe	H ₂ SO ₄	
10 vaihe sekoitin- selkeytin	3/1	31.8	300	<0.01	300	10.6	<0.01	30% D2EHPA 3% dekanoli bensiinissä
15 vaihe sekoitin- selkeytin	4/1	31.8	300	<0.01	300	7.94	<0.01	15% TBP bensiinissä

arvot ovat g/l

Strippaus

Laite	Virtaama osamäärä	Tulo(Org)		Meno(Org)		Meno(Aq)		Huom!
		Fe	HCl	Fe	HCl	Fe	HCl	
10 vaihe sekoitin- laskeutin	1.5/1.0	10.6	-	0.1	-	15.9	150	lämpöt.
"	10/1	7.94	20.5	0.6	1.5	73.4	189	150 g/l HCl 60°C H ₂ O

Arvot ovat g/l

(5) Viides vaihe

- Uutto -

Saatu vesiliuos Fe^{3+} ionien poisuuton jälkeen sisältää pieniä määriä Al^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} ja V^{4+} ioneja ja käytetään uudelleen Ti raaka-aineen liuottamiseen väkevöimisprosessissa. Kuitenkin, koska nämä metalli-ionit vähitellen kerääntyvät kierrätysprosessissa, on välttämätöntä poistaa niitä ja ehkäistä niiden kertymisen systeemiin. Kun happoa poistetaan systeemistä tai kierrätetään talteenottoa ajatellen, tähän liittyy laitteiston parannettu kannattavuus jos V^{4+} ioneja uutetaan ja talteenotetaan koska näillä on taloudellista arvoa.

Kun kierrätetään talteenottoa ajatellen, $\text{VO}(\text{SO}_4)_2^-$ ionit saadussa vesiliuoksessa jossa ei ole Fe ioneja ja 300-500 g/l vapaata happoa uutetaan orgaaniseen faasiin orgaanisella liuottimella (D). (Kts. kuva 15). Toisessa tapauksessa jossa happoa poistetaan systeemistä, VO_3^- ionit vesiliuoksessa, jonka pH pidetään 2 ja 4 välissä NH_3 :lla, uutetaan orgaaniseen faasiin orgaanisella liuottimella (D). Kuva 16 esittää pH:n ja V uuttokertoimen riippuvuuden toisistaan.

Orgaaninen liuotin (D) koostuu primäärisestä, sekundäärisestä, tertiäärisestä tai kvaternäärisestä amiinista, 2-5 %:sta korkeampaa alkoholia kuten oktanoli, dekanoli tai isodekanoli modifiointiaineena ja aromaattisesta, alifaattisesta tai parafiinihiilivedystä laimentimena. Amiinit jotka käytettiin kokeessa ovat Primene-JMT primäärisenä amiinina, LA-1 sekundäärisenä amiinina, Alamiini 381 (tri-iso-oktyyliamiini jota valmistaa Ashland Chemical Co.) tertiäärisenä amiinina ja Aliquat 336 kvaternäärisenä amiinina. Tietenkin, muita samanlaisia amiineja voidaan yleensä käyttää yllä mainittujen amiinien tilalla.

- Stripaus -

$\text{VO}(\text{SO}_4)_2^-$ ionit jotka ovat uuttautuneet orgaaniseen liuottimeen (D) stripataan orgaanisesta faasista $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:lla. VO_3^- ionit jotka ovat uuttautuneet orgaaniseen liuottimeen (D) voidaan stripata $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$:lla (kts. kuva 17). Molemmat V ionit otetaan talteen NH_4VO_3 :na.

(6) $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sivutuotteen käsittely

H_2SO_4 väkevyys Fe^{3+} ionien ja melkein kaikkien metalli-ionien uuton jälkeen neljännessä vaiheessa on 250-300 g/l ja tämä alhainen H_2SO_4 väkevyys nostaa energiakustannusta väkevöinnissä talteenotossa

raaka-aineiden liuotukseen. Jos H_2SO_4 väkevyys nostetaan liuottamalla $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sivutuotetta esikäsittelevävaiheessa vesiliuokseen poistui Fe^{3+} ioneja kun tavoitteena oli alentaa energiakulutusta. Yllä olevan operaation toisto useasti tarpeen mukaan voi vähentää väkevöinnin energiakustannusta. H_2SO_4 väkevyyden ja Fe^{3+} ionien uuttokertoimen riippuvuus toisistaan näkyy kuviossa 18.

$\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sisältää usein MnSO_4 . Kuten virtauskaaviosta kuva 2 näkyy, Mn^{2+} ionit erotetaan Fe^{2+} ioneista uuttamalla Mn^{2+} ionit orgaanisella liuottimella (F) vapaan hapon väkevyyden ollessa alhainen johon seuraa kun $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kiteet liuotetaan veteen (kts.kuva 19).

Orgaaninen liuotin (F) koostuu alkyylifosforihaposta, esim. D2EHPA:sta, H_2DDP :stä, 2-5 %:sta korkeampaa alkoholia modifiointiaineena ja aromaattisesta, alifaattisesta tai parafiinihiilivedystä laimentimena. Orgaaninen liuotin (F) voi koostua D2EHPA ja LIX-63 nesteseoksesta tai primäärisestä, sekundäärisestä, tertiäärisestä tai kvaternäärisestä amiinista. Kuten yllä on esitelty, nesteseokset jotka sisälsivät pääasiassa alkyylifosforihappoa ja 5-10 % LIX-63 tai ~~α~~-bromilauriinihappoa käytetään Mn ioniseen uuttoon.

Pieni määrä Fe^{2+} ioneja jotka uuttautuvat mukaan Mn^{2+} ionien kanssa pestään pois orgaanisesta liuottimesta (F) MnSO_4 liuoksella jonka pH on 2:sta 3,5:een, orgaaninen liuotin (F) sisältää vain Mn ioneja ja näinollen Mn^{2+} ioneja stripataan pois orgaanisesta liuottimesta (F) 300 g:lla H_2SO_4 seuraavassa prosessissa.

- Jatkuvatoiminen uuttauskoe -

Jatkuvatoiminen uuttokoe käyttäen alla taulukoitua H_2SO_4 prosessin $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sivutuotetta suoritettiin ja MnSO_4 lisättiin saatuun liuokseen jotka Mn uuton loppuunmeno helpottuisi.

$\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:n kemiallinen analyysi

FeO	TiO ₂	MnO
24,96 %	0,22 %	0,06 %

Kun 250 g yllä mainittuja kiteitä liuotettiin 1 litraan vettä pH oli 1,8 ja saadun liuoksen kemiallinen koostumus johon Mn lisättiin saatiin seuraavasti.

Kokonais H_2SO_4	Fe	Mn	Ti	Arvot ovat g/l
90,7	48,8	2,0	0,3	

- Uutto -

Laitteisto	Virtaava osamäärä O/A	Tulo(Aq)			Meno(Aq)			Meno(Org)			Huom!
		Fe	Mn	Ti	Fe	Mn	Ti	Fe	Mn	Ti	
10 vaihe sekoitin- laskeutin	4/1	48,8	2,0	0,3	48,4	0,1	Tr	0,1	0,49	0,1	20% D2EHPA
"	2/1	48,8	2,0	0,3	48,6	0,1	Tr	Tr	1,0	0,15	10% LIX 63+10% D2EHPA

Arvot ovat g/l

Fe^{2+} ionit uuttautuvat Mn^{2+} ionisen kanssa pH arvon ollessa 3,5:sta 3,8:aan. Tässä tapauksessa Fe^{2+} ionit jotka uuttautuvat orgaaniseen faasiin pestään pois orgaanisesta liuottimesta (P) MnSO_4 liuoksella jonka pH arvo on 2:sta 2,5:een ja Mn väkevyys MnSO_4 liuoksessa riippuu orgaanisen liuottimen (F) väkevyydestä, (kts. kuva 20).

- Strippaus -

Laite	Virtaama osa- määrä O/A	Tulo(Org)			Poisto(Org)			Poisto(Aq)			Huom!
		Fe	Mn	Ti	Fe	Mn	Ti	Fe	Mn	Ti	
5 vaihe sekoitin- laskeutin	10/1	0,1	0,49	0,1-0,06	0,6	-	4,8	-	300	g/l	H_2SO_4
"	10/1	Tr	1,0	0,15-0,01	0,15-9,9	-	-	-	-	-	

Arvot ovat g/l

Ti ionit orgaanisessa liuottimessa (F) eivät poistu ja orgaaninen liuotin (F) kierrätetään. Koska Ti väkevyys vähitellen nousee, osa orgaanisesta liuottimesta (F) poistetaan systeemistä ja sen sisältämät Ti ionit poistetaan orgaanisesta faasista $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$ liuoksella.

(7) HCl talteenotto kalvo-elektrolyysillä

Koska Fe^{3+} ionien väkevyys vaihtouuttoliuoksessa, orgaanisessa liuottimessa (C), ei voida nostaa kuten kuvasta 13 selviää, yllämainitun vaihtouuttoliuoksen lisääminen HCl talteenottolaitteeseen termisessä hajoitusprosessissa noston energiakustannukset talteenotossa ja näinollen vaihto-uuttoliuos lisätään katodiosaan kalvo-elektrolysaattorissa, ja siellä pelkistämällä FeCl_3 FeCl_2 :ksi muodostava vapaa HCl siirretään anodiosaan ja otetaan talteen.

- Jatkuvatoimisen elektrolyysin koe-vaihtouuttoliuos

Orgaanisen liuottimen (C) syötetään katodiosaan pumpaamalla ja vesiliuos jonka HCl pitoisuus on alhainen, tämä on orgaanisen liuottimen (C) vaihtouuttoliuos eikä se sisällä yhtään Fe ioneja, syötetään anodiosaan.

Elektrolyysiolosuhteet

Kalvon materiaali: PTFE kalvo

Kalvon paksuus : 0,103 mm

Kalvon aukko % : 55 %

Kalvon reikähalkaija: 0,3 μ

Kalvon vesiläpäisy: 0,48 ml/cm² h

Kalvon sähkövastus: 0,1 Ω -cm²

Anodi: hiili Katodi: Ti (Pt vuoraus)

Anodi tai katoditilavuus: 5 l

Virtatiheys : 2 A/dm²

- Jatkuvatoiminen koe stationääritilassa -

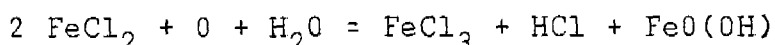
	Katoditila		Anoditila	
	Tulo	Meno	Tulo	Meno
Fe ³⁺ (g/l)	18,0	0,4	0	-
Fe ²⁺ (g/l)	-	21,0	0	-
HCl (g/l)	176	27,4	50	178,0
Neste (l/H) tilavuus	5,0	4,3	5,0	5,7

Seuraavat kalvot yllä esitetyn lisäksi käytettiin.

Aine	Sähkövastus	Reikähalk.	Aukko %	Vesiläpäisy
Asetaatti selluloosa	0,05 - 0,19 Ω -cm ²	0,1 - 0,4 μ	58 - 62%	0,11-0,3 ml/cm ² H
Polypropy- leeni	0,12 - 0,27 "	0,2 - 0,4 "	38-45 "	0,02-0,2 "
Ionivaihto- kalvo	1,7 - 3,2 "	vesipitoisuus: 38 %		

Orgaanisen liuottimen (E) vaihtouuttoliuos on väkevöity liuos jossa on 75-85 g/l Fe:tä ja 200-240 g/l HCl kuten yllä on esitetty. Kuitenkin, on arvioitu että vapaan HCl:n talteenoton energiakustannus pelkistämällä Fe²⁺ ioneja elektrolyysiprosessissa on alhaisempi kuin termisessä hajoitusprosessissa koska vapaata HCl:ää siirtyy orgaanisen liuottimen (E) vaihtouuttoliuoksessa. Ionivaihtokalvona voidaan käyttää mitä tahansa ionivaihtokalvoa.

Liuos joka sisältää Fe^{2+} ioneja, joka koostuu Fe^{2+} ioneista joita on saatu sähköisesti pelkistämällä Fe^{3+} ioneja (FeCl_3 FeCl_2 + Cl) ja liuos jota otetaan talteen siirtämällä liuos, joka sisältää runsaasti HCl :ää jota ei ole käytetty vaihtouutossa, anodiosaan, muutetaan FeCl_3 :ksi hapettamalla ilmalla tai hapella ja osa Fe ioneista saostetaan ja erotetaan hydratoituneena Fe oksidina tai hydroksidina seuraavan kaavan mukaan.



Sekä HCl että FeCl_3 jotka syntyvät lisätään taas katodiosaan elektrolyysiprosessissa ja HCl sekä Cl^- jotka kulkeutuvat anodiosaan otetaan talteen pelkistämällä Fe^{3+} ionit Fe^{2+} ioneiksi. Kun käytettävissä on terminen - hajoituslaite, Fe_2O_3 ja HCl voidaan saada hajoitamalla termisesti väkevä liuos johon on saatu useiden elektrolyysiprosessien kautta, vesi-tasetta ajatellen.

Sekä Fe_2O_3 että FeO(OH) joita on saatu kuten yllä on mainittu ovat erittäin puhtaat ja voidaan käyttää ferriittinä ja pigmenttinä ilman lisäpuhdistusta.

TiO_2 :n valmistuksella tähän keksintöön perustuen on seuraavat edut.

(1) Tämän valmistusmenetelmän käytöllä on erittäin suuri etu siinä ettei ympäristön pilaantumista tapahdu ja että taloudellisuus paranee kun $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ käsittelyn ongelma ratkaistaan joka on ollut pulmallisin.

(2) Arvokkaiden metallien kuten V:n , Nb:n ja Mn:n jne, jotka siirtyvät pienissä väkevyyksissä, talteenotto on mahdollinen talteenottamalla ja uudelleenkäyttämällä taloudellisesti jättehappoa, joka sisältää suuren määrän raskasmetalli-ioneja 90-40 %:ssa H_2SO_4 :ssa hydrolyysiprosessin jälkeen. Arvokkaiden tuotettujen yksittäisten metallien puhtaus on suuri.

(3) Metallien kuten Cr:n , joitten läsnäolo raaka-aineessa ei ole suotava, voidaan osittain ottaa talteen nesteuuttomenetelmällä vesiliuoksesta ennen hydrolyysiprosessia ja näinollen raaka-aineiden valinta on helppo.

(4) Hydratoitujen Fe oksidi ja hydroksidisivutuotteiden puhtaus, happotalteenotto-prosessissa, on erittäin suuri eikä sitä käytetä vain romurauta-raaka-aineena vaan myöskin arvokkaana ferriit-

tinä tai pigmenttina ja näinollen taloudellinen arvo nousee.

(5) Koko systeemi on rakennettu suljetuksi systeemiksi ja ympäristön suojele on mahdollista koska suuri osa käytetyistä reagensseistä otetaan talteen tai käytetään tuotteena.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä titaanidioksidin saamiseksi raaka-aineista, jotka sisältävät titaania ja yhtä tai useampaa seuraavista metalleista Fe, V, Mn, Al, Mg, Si, Cr, Nb sekä muita metalleja, jossa menetelmässä raaka-aineet liuotetaan rikkihapon vesiliuokseen saadussa vesiliuoksessa olevat Fe^{3+} -ionit pelkistetään Fe^{2+} -ioneiksi, pelkistetyt Fe^{2+} -ionit saostetaan $\text{FeSO}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$:na ja vesiliuoksessa oleva titaani erotetaan, t u n n e t t u seuraavista vaiheista:

1) pääosa vesiliuoksessa olevasta titaanista saostetaan $\text{Ti}(\text{OH})_4$:nä hydrolysoimalla,

2) saostusvaiheen jälkeen vesiliuos hapetetaan Fe^{2+} -ionien muuttamiseksi Fe^{3+} -ioneiksi ja saatetaan kosketukseen orgaanisen liuottimen (B) kanssa, joka on alkyyli-fosforihappo laimennettuna maaöljytisleellä, titaania ja Fe^{3+} -ionien uuttamiseksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että titaania ja Fe^{3+} -ionien uuttamisen jälkeen jäljelle jäänyttä vesiliuosta käytetään raaka-aineiden liuottamiseen.

3. Menetelmä titaanidioksidin saamiseksi raaka-aineista, jotka sisältävät titaania ja yhtä tai useampaa seuraavista metalleista Fe, V, Mn, Al, Mg, Si, Cr, Nb sekä muita metalleja, jossa menetelmässä raaka-aineet liuotetaan rikkihapon vesiliuokseen, saadussa vesiliuoksessa olevat Fe^{3+} -ionit pelkistetään Fe^{2+} -ioneiksi, pelkistetyt Fe^{2+} -ionit saostetaan $\text{FeSO}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$:na ja vesiliuoksessa oleva titaani erotetaan, t u n n e t t u seuraavista vaiheista:

1) pääosa vesiliuoksessa olevasta titaanista saostetaan $\text{Ti}(\text{OH})_4$:nä hydrolysoimalla,

2) saostusvaiheen jälkeen vesiliuos saatetaan kosketukseen orgaanisen liuottimen (b) kanssa, joka on alkyylifosforihappo laimennettuna maaöljytisleen kanssa, vesiliuoksessa jäljellä olevan titaania uuttamiseksi.

3) titaania uuttamisen jälkeen vesiliuos hapetetaan Fe^{2+} -ionien muuttamiseksi Fe^{3+} -ioneiksi ja saatetaan kosketukseen orgaanisen liuottimen (C) kanssa, joka on alkyylifosforihappo laimennettuna maaöljytisleellä, Fe^{3+} -ionien uuttamiseksi.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että Fe^{3+} -ionien uuttamisen jälkeen jäljelle jäänyttä vesiliuosta käytetään raaka-aineiden liuottamiseen.

5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että titaania ja Fe^{3+} -ionien uuttamisen jälkeen jäljelle jäänyt vesiliuos saatetaan kosketukseen orgaanisen liuottimen (D) kanssa, joka on primäärinen sekundäärinen tai

tertiäärinen amiini laimennettuna maaöljytisleellä, vanadiumionien uuttamiseksi.

6. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:n erottamisen jälkeen vesiliuos saatetaan kosketukseen orgaanisen liuottimen (A) kanssa, joka on primäärinen, sekundäärinen tai tertiäärinen amiini laimennettuna maaöljytisleellä, Nb:n ja Cr:n uuttamiseksi.

7. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuotin (B), johon Fe, Mn ja V on uutettu yhdessä Ti:n kanssa pestään H_2SO_4 :n, HNO_3 :n tai HCl:n vesiliuoksella ja uutetaan takaisin $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:n, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:n, NH_4F :n tai NH_4NO_3 :n vesiliuoksella sellaisenaan tai yhdessä NH_3 :n kanssa Ti:n erottamiseksi $\text{Ti}(\text{OH})_4$:nä.

8. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sen jälkeen kun Fe^{2+} -ionit on muutettu Fe^{3+} -ioneiksi, vesiliuokseen lisätään HCl:ää ja vesiliuos saatetaan kosketukseen orgaanisen liuottimen (E) kanssa, joka on fosfaatti-, primäärinen-amiini-, sekundäärinen-amiini-, tertiäärinen-amiini- tai kvaternäärinen-amiiniesteri laimennettuna maaöljytisleellä, Fe^{3+} -ionien uuttamiseksi rautakloridikompleksina.

9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen liuotin (B) pestään HCl:llä ja saatu Fe^{3+} -, Mn^{2+} - ja V^{4+} -ioneja sisältävä vesiliuos saatetaan kosketukseen orgaanisen liuottimen (E) kanssa Fe^{3+} -ionien uuttamiseksi rantakloridikompleksina ja V- ja Mn-ionien erottamiseksi.

10. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -saostuma liuotetaan veteen ja saatetaan kosketukseen orgaanisen liuottimen (F) kanssa, joka on alkyyylifosforihappo laimennettuna maaöljytisleellä, Mn-ionien uuttamiseksi.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuotin (F) saatetaan kosketukseen MnSO_4 -liuoksen kanssa Fe^{2+} -ionien poistamiseksi liuottimesta ja erittäin puhtaan mangaanin saamiseksi.

12. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuotin (A) saatetaan kosketukseen H_2SO_4 - tai HCl-liuoksen kanssa Cr-ionien poistamiseksi orgaanisesta liuottimesta ja jotta orgaaniseen liuottimeen jäisi ainoastaan Nb:tä.

13. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että raaka-aine on ilmeniittiä.

14. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että raaka-aine on titaania sisältävää metallurgista kuonaa.

Patentkrav: *VAUDET PATENTKRAVET*

1. En metod för framställning av titandioxid, k ä n n e t e c k n a d därav, att det första steget består av tillsättning av ett organiskt lösningsmedel (A) till en vattenlösning som har förbehandlats efter upplösning av råämnena med svavelsyra för att metalljonerna såsom Cr^{3+} och Nb^{5+} skall extraheras, kännetecknad därav, att i det andra steget avlägsnas största delen av Ti jonerna från den erhållna vattenlösningen genom en välkänd hydrolysisprocess, kännetecknad därav, att i det tredje steget tillsätts ett organiskt lösningsmedel (B) till den erhållna vattenlösningen för att de däri kvarvarande Ti jonerna skall extraheras, kännetecknad därav, att i det fjärde steget tillsätts ett organiskt lösningsmedel (C) till den erhållna vattenlösningen för att Fe^{3+} jonerna dvs. Fe^{2+} jonerna, som är kvar i vattenlösningen efter avlägsnandet av Ti och Fe^{3+} jonerna, efter oksidering extraheras, kännetecknad därav, att i det femte steget tillsätts ett organiskt lösningsmedel (D) till den erhållna vattenlösningen för att V joner skall extraheras, varvid nästan alla tunga metalljoner extraheras i ovannämnda steg och att den regenererade syran återanvänds vid upplösningen av råämnena efter koncentrationsprocessen.

2. Framställningsmetod enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att saltsyra tillsätts den erhållna vattenlösningen i en tillräcklig mängd för att Fe^{3+} jonerna skall extraheras som Fe kloridkomplex då Fe^{2+} jonerna har oxiderats till Fe^{3+} joner med hjälp av Cl_2 gas och ett organiskt lösningsmedel (E) tillsätts den erhållna vattenlösningen för att extrahera Fe-Cl jonerna.

3. Framställningsmetod enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att ett organiskt lösningsmedel (C) tillsätts den erhållna vattenlösningen för att Fe^{3+} jonerna skall extraheras efter det att den som bi-produkt vid förbehandlingen erhållas $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ har upplösts med syra från det fjärde steget och Fe^{2+} jonernas oxidering till Fe^{3+} joner har skett samt att den regenererade syrans koncentration genom uppsyrning av ovannämnda operation ett önskat antal gånger ger en emergobes-aromg vid den efterföljande koncentreringsprocessen av syran.

4. Framställningsmetod enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att ett organiskt lösningsmedel (F) tillsätts den erhållna vattenlösningen för att Mn^{9+} jonerna skall extraheras och avskiljas från Fe^{9+}

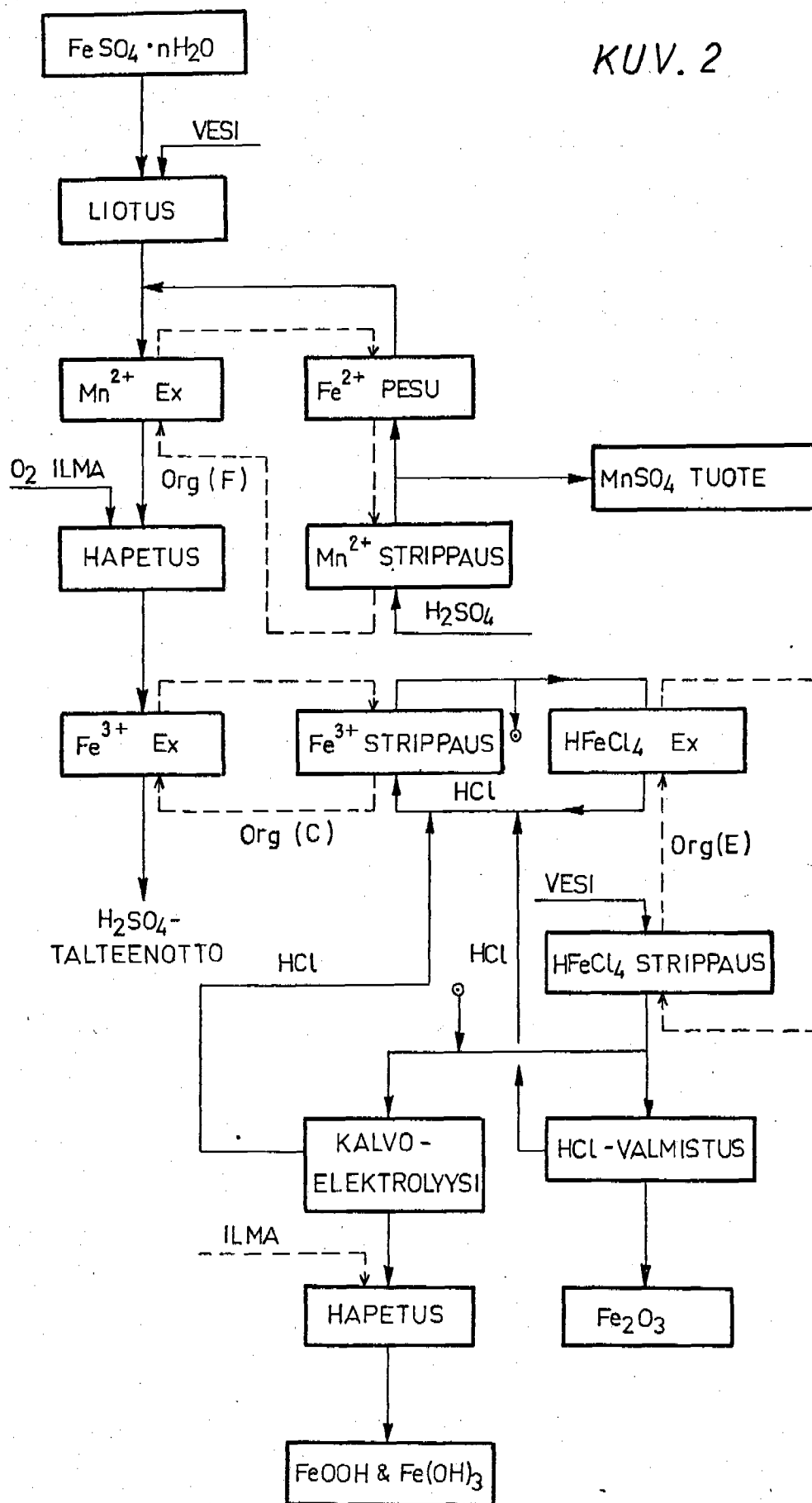
jonerna efter det att $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ biprodukten har upplösts i vatten, Fe^{2+} jonerna oxideras till Fe^{3+} joner, ett organiskt lösningsmedel (C) tillsättes den erhållna vattenlösningen för att Fe^{3+} jonerna skall extraheras, den regenererade syrans koncentration stigs genom upprepning av ovannämnda operation flera gånger efter behov och genom recirkulering för att råämnen skall upplösas vid koncentrationsprocessen.

5. Framställningsmetod enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att ett organiskt lösningsmedel (E) tillsätts det organiska lösningsmedlets (C) växelextraktionslösning, som används vid Fe^{3+} jonernas extraktion vid det första, tredje och fjärde stegets behandling, för att ur den erhållna vattenlösningen extrahera Fe^{3+} joner, vattenlösningens Fe halt, vilken lösning används vid regenereringen av HCl och Fe, stiger och regenereringskostnadernas minskning är följden.

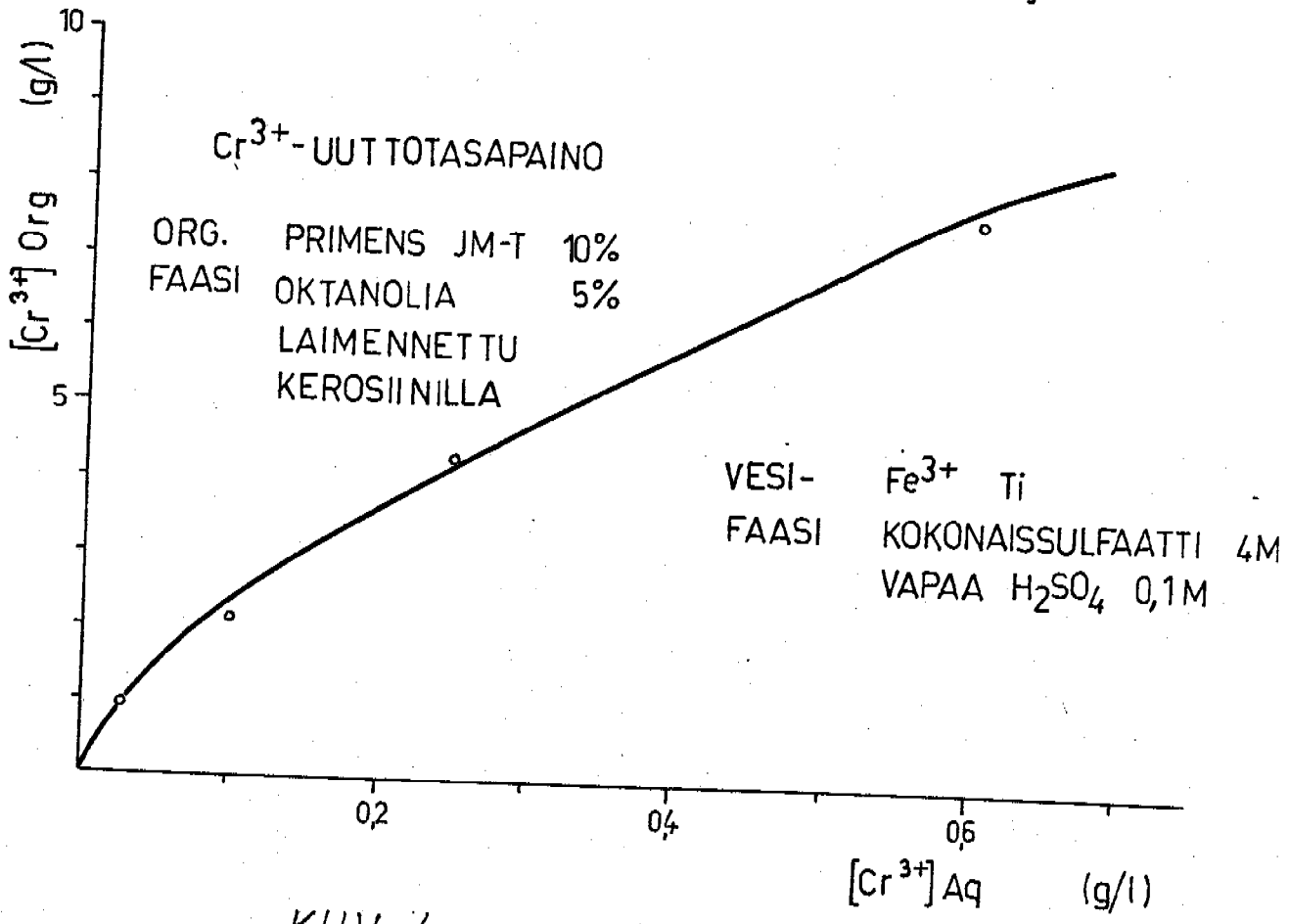
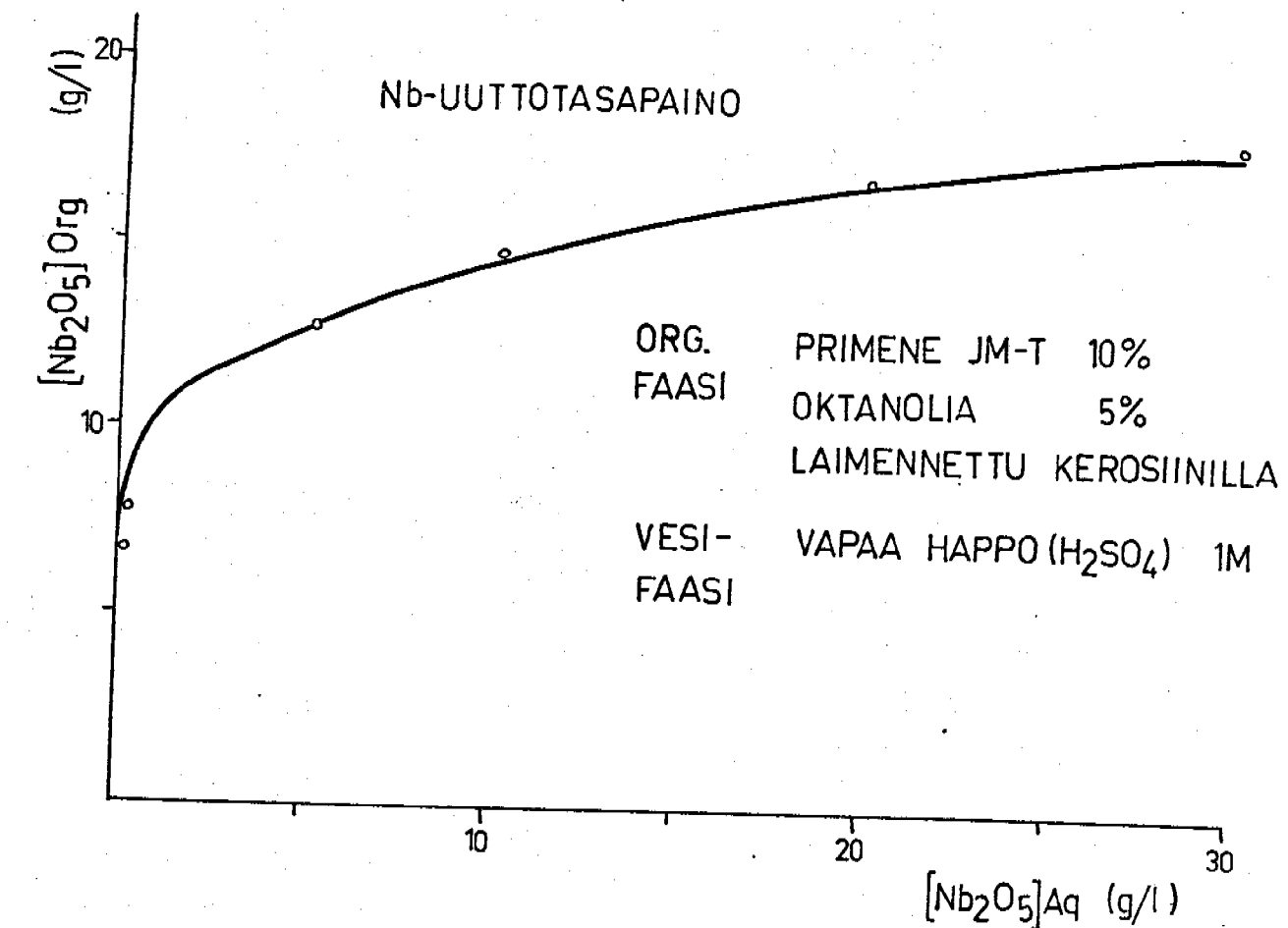
6. Framställningsprocess enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att det organiska lösningsmedlets (C) växelextraktionslösning, vilken lösning används vid det första, tredje och fjärde stegets extraktionsprocess av Fe^{3+} joner och ett organiskt lösningsmedel (E) som används vid det andra och det femte steget behandlingsprocess tillsätts en diafragmaelektrolysators katodavdelning, där Fe^{3+} jonerna reduceras till Fe^{2+} joner, för syra regeneras genom transport till anodavdelningen. Hydratiserad Fe oxid och hydroxid togs tillvara genom kontakt med lugt eller syre i katodavdelningen vilken innehåller en mindre mängd för tillvaratagen syra.

7. Framställningsmetod enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att Mn^{2+} , V^{4+} och Fe^{3+} joner som har medextraherats i ett organiskt lösningsmedel (B) tvättas bort från det organiska lösningsmedlet (B) med tillhjälp av HCl, H_2SO_4 eller HNO_3 , Ti^{4+} jonerna i det organiska lösningsmedlet (B) växelextraheras med salter som innehåller HH_4 som $(\text{HH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, NH_4F , eller $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_3$ lösning, och den enskilda metalljon som extraherats med det organiska lösningsmedlet (B) togs delvis tillvara med tillhjälp av $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ lösning eller $\text{HCl} + \text{NaCl}$ lösning för att de kemiska föreningar som förefinns i det organiska lösningsmedlet (B) och Cr^{3+} jonerna skall avskiljas.

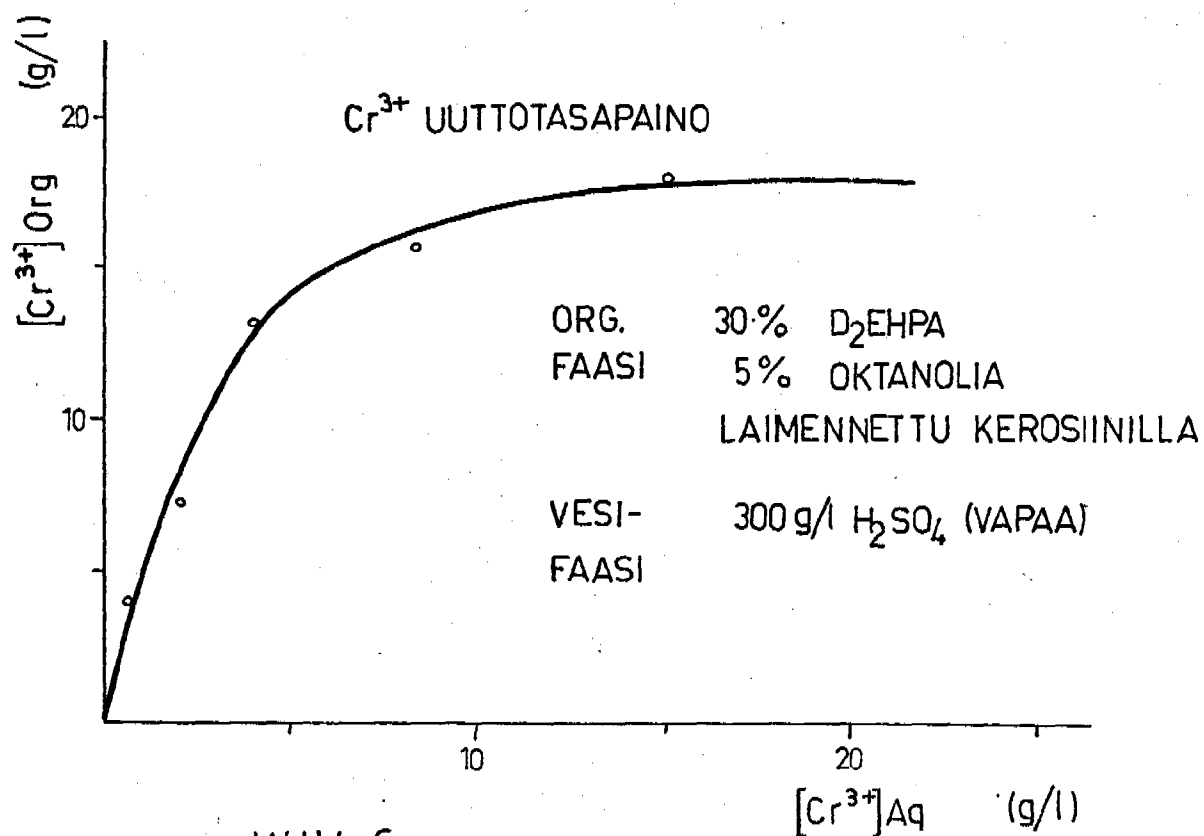
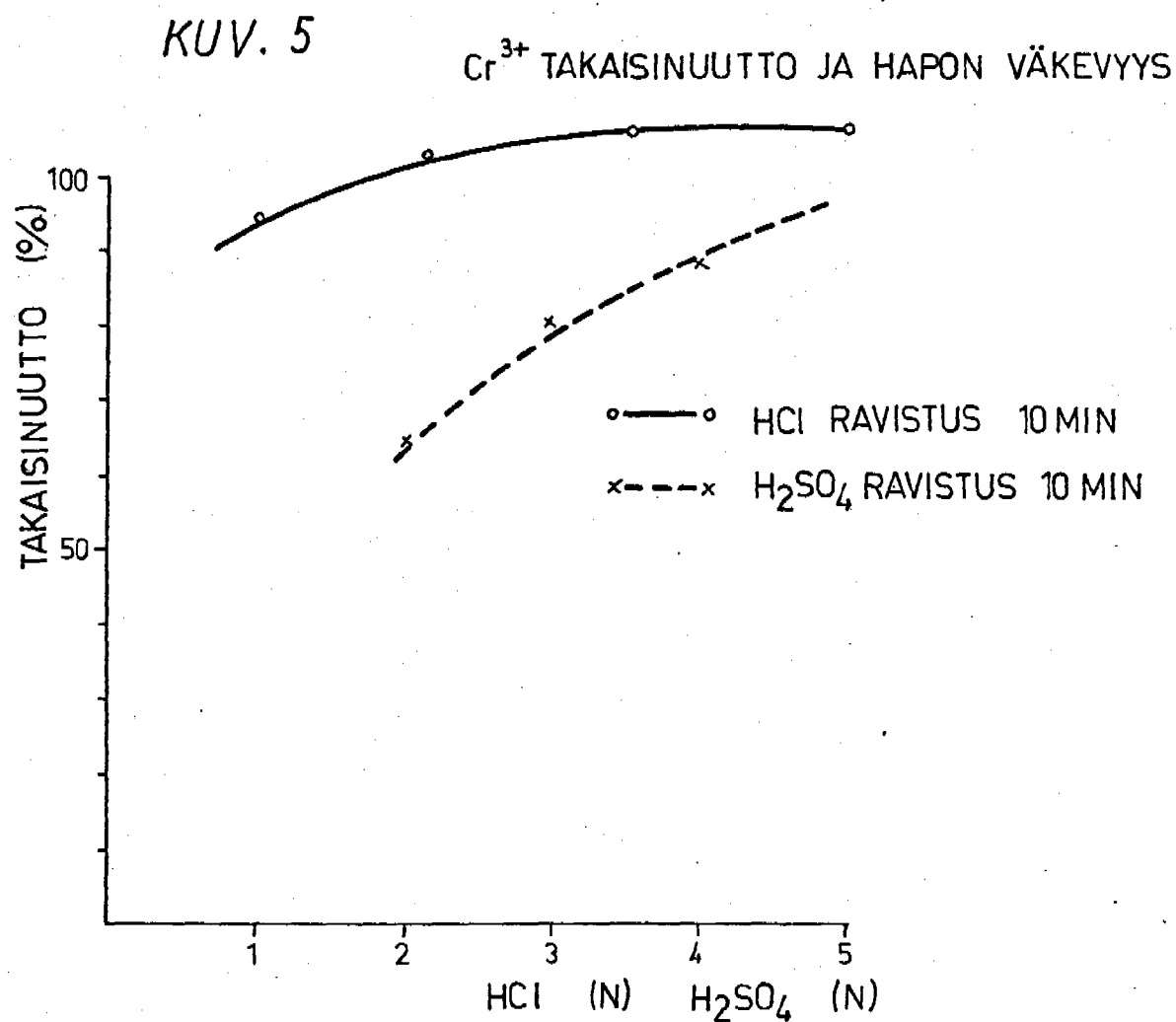
KUV. 2



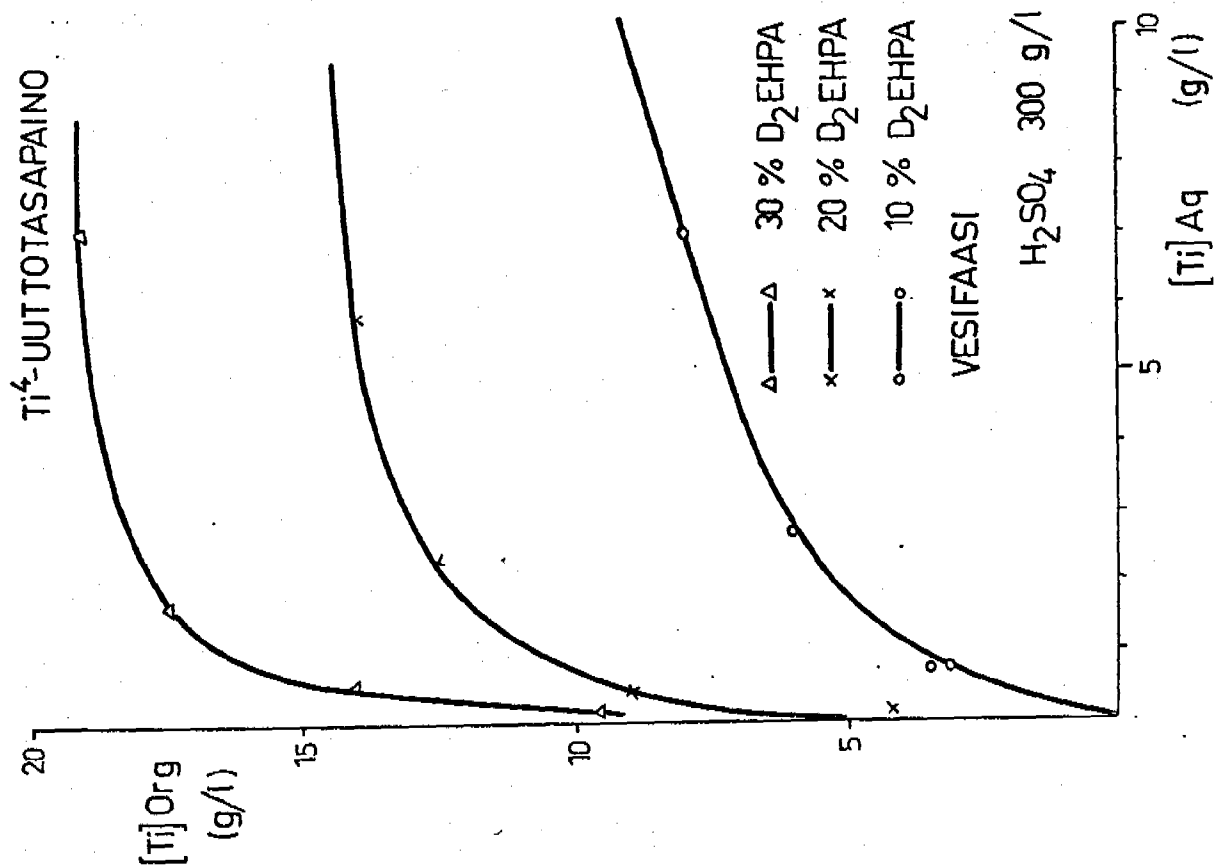
KUV. 3



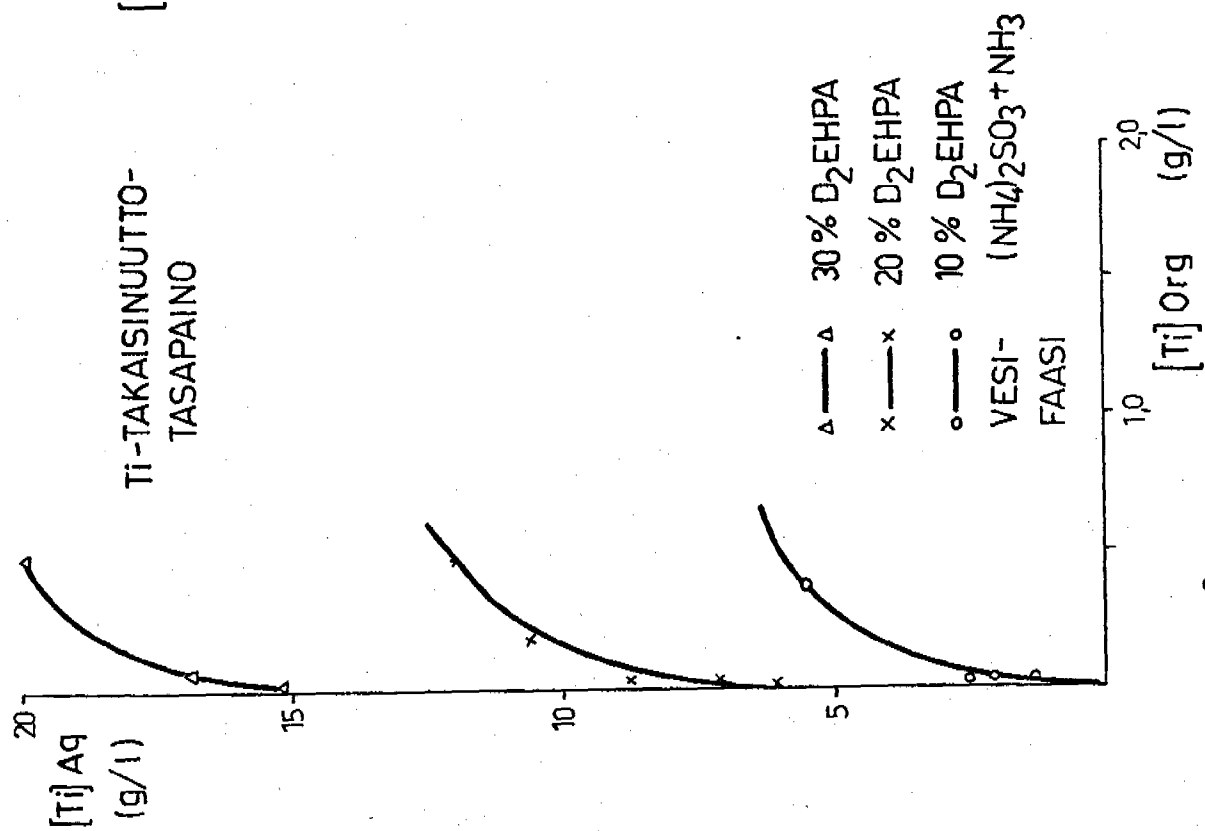
KUV. 4



KUV. 6

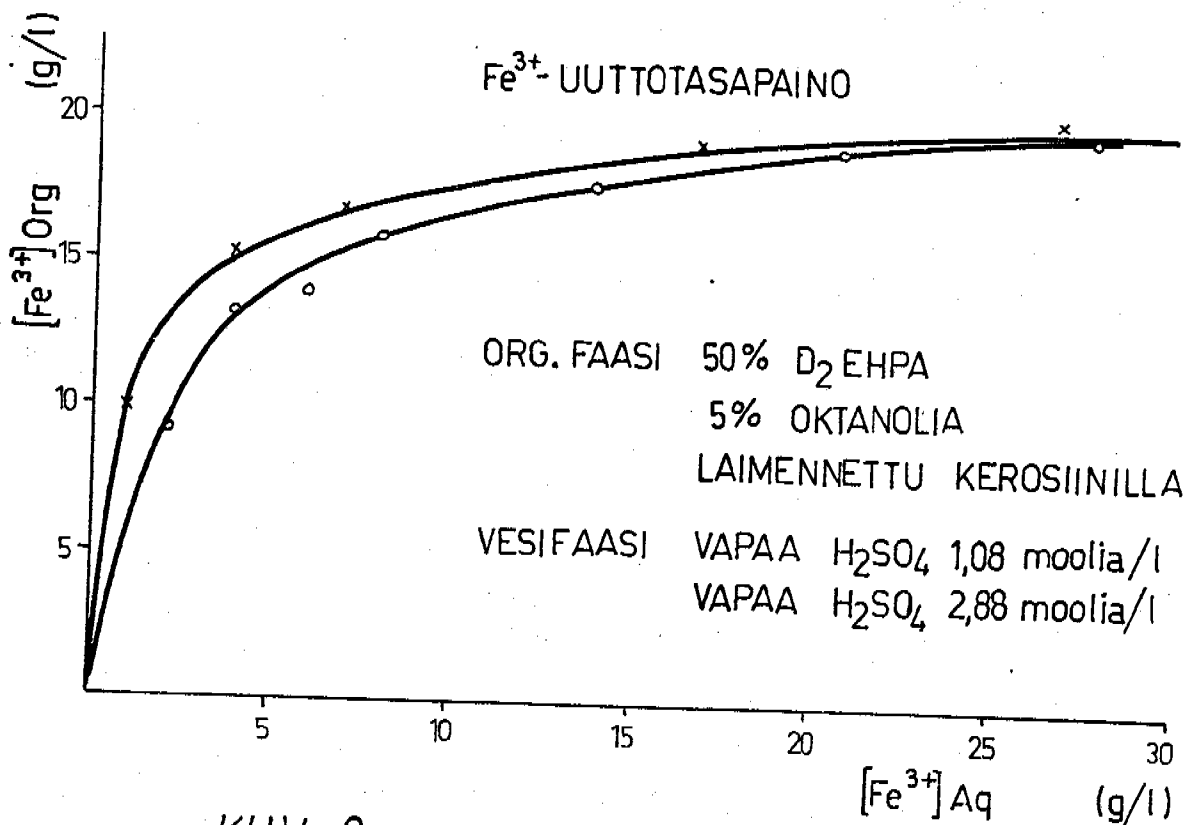
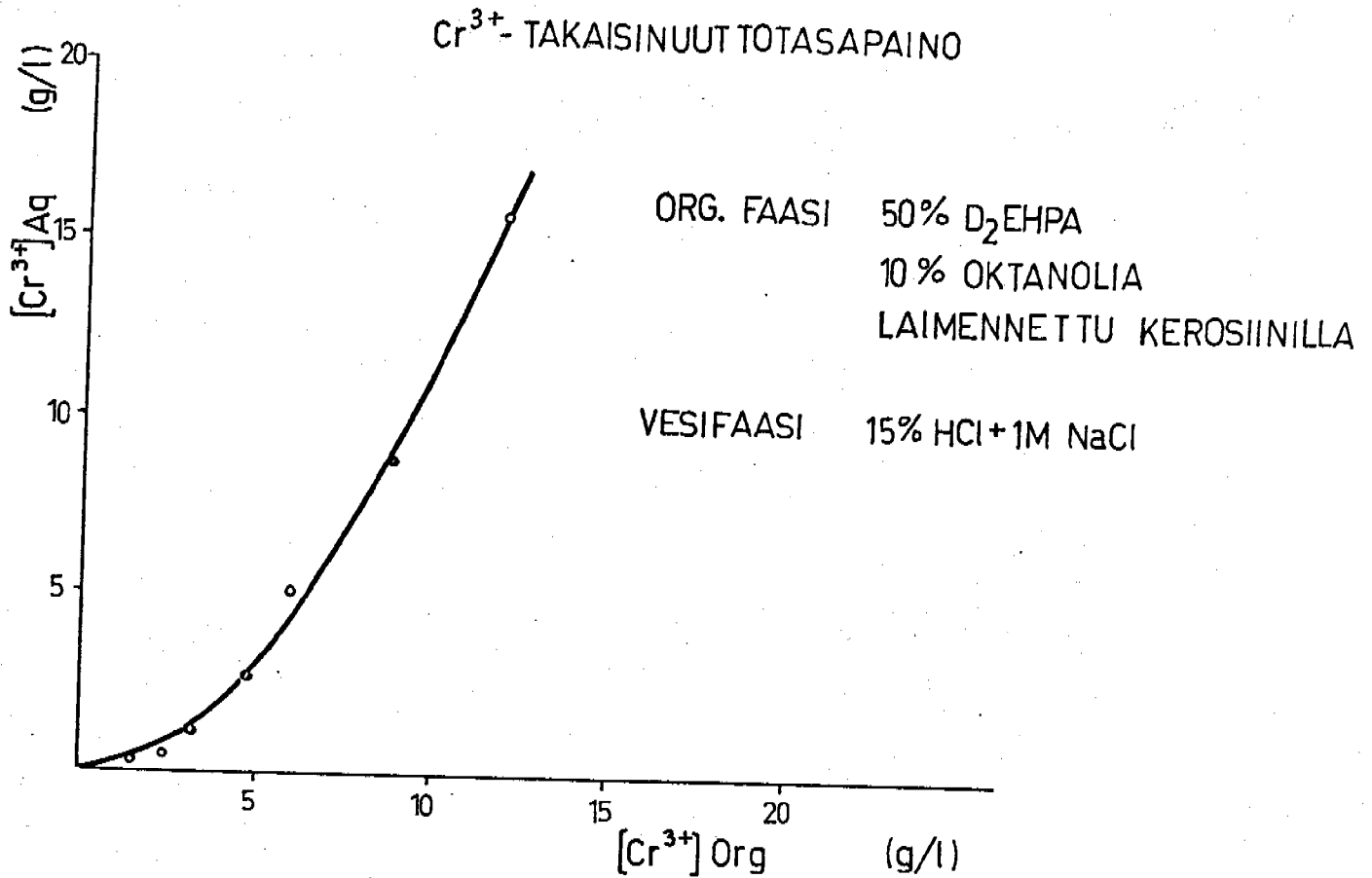


KUV. 7



KUV. 8

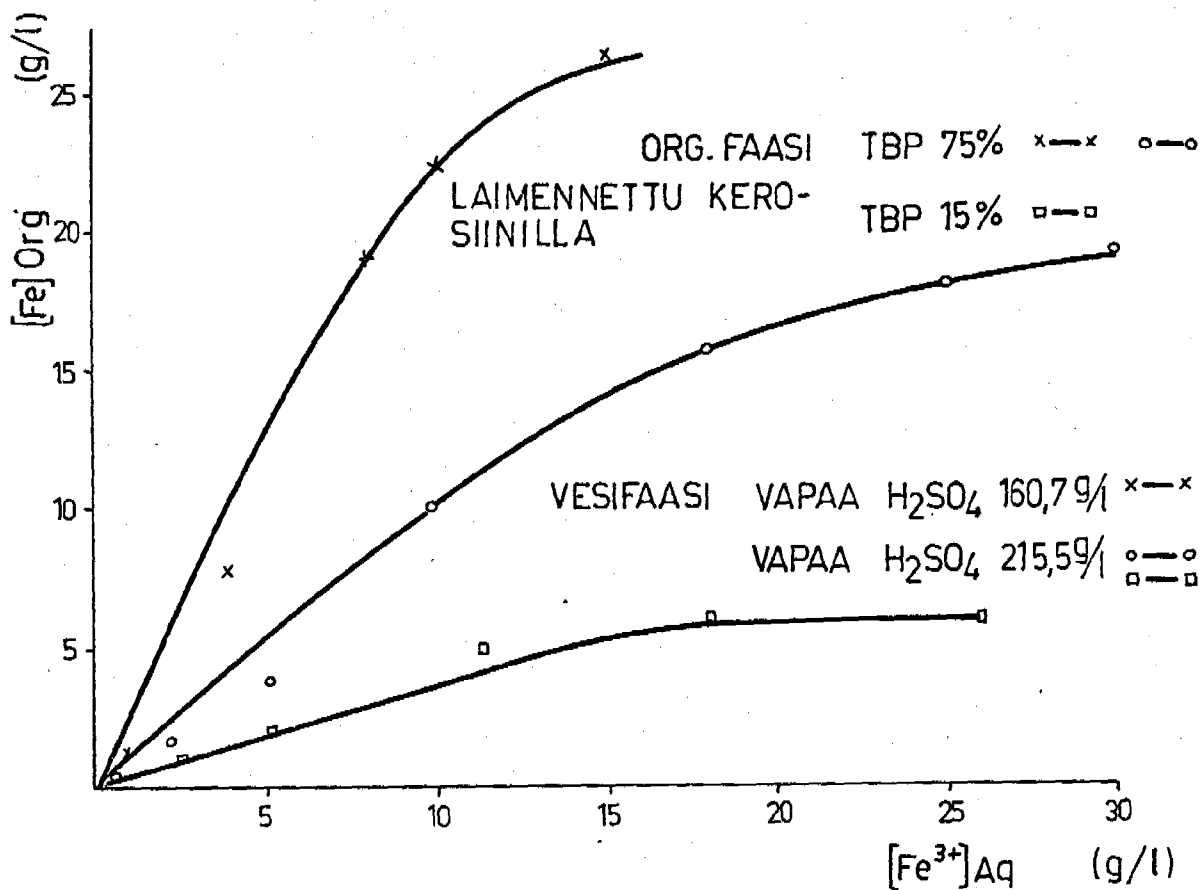
KUV. 9



KUV. 8

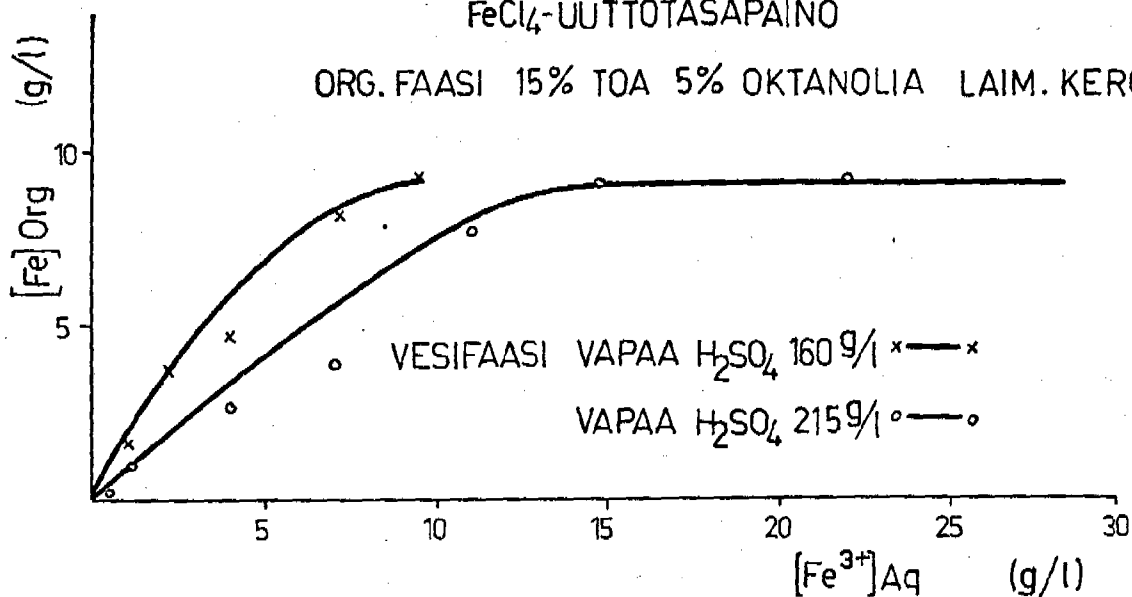
HFeCl₄-UUTTOTASAPAINO

KUV. 11

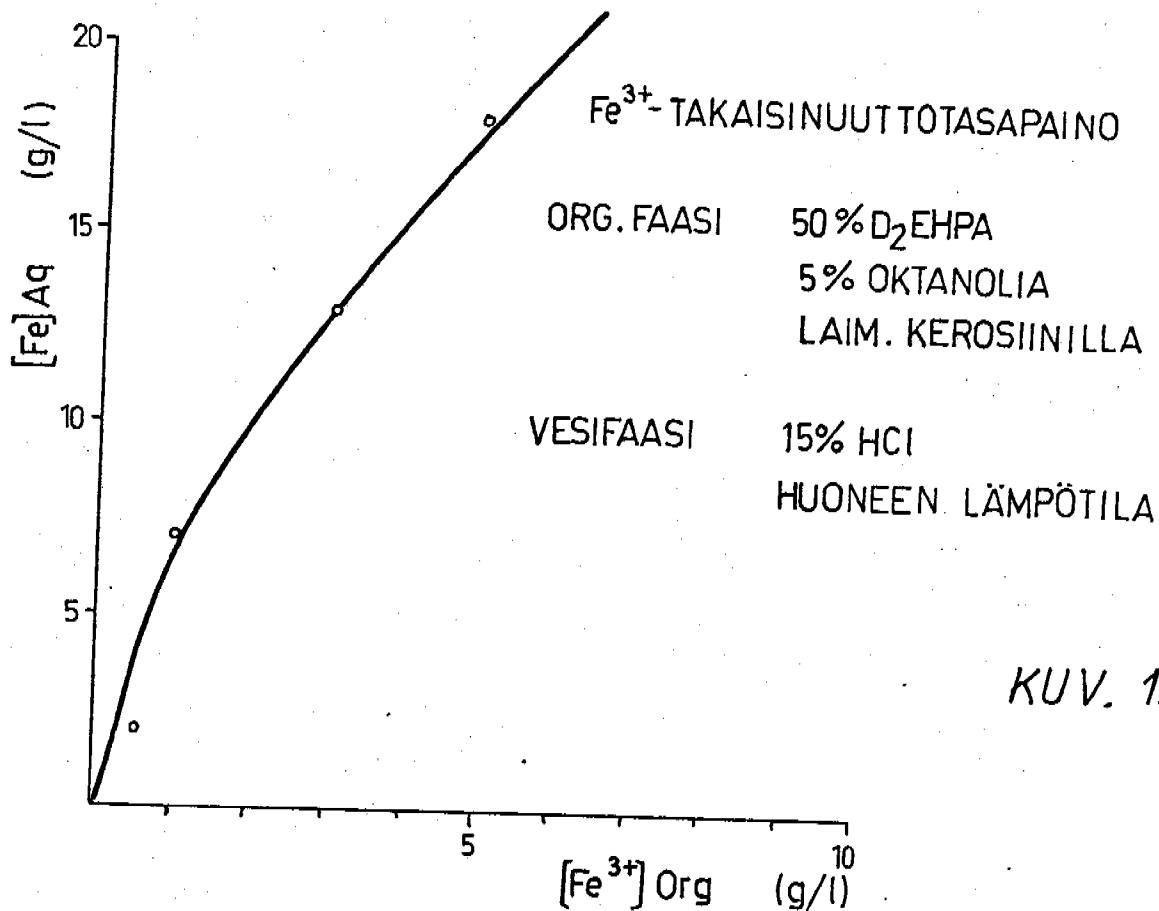


FeCl₄-UUTTOTASAPAINO

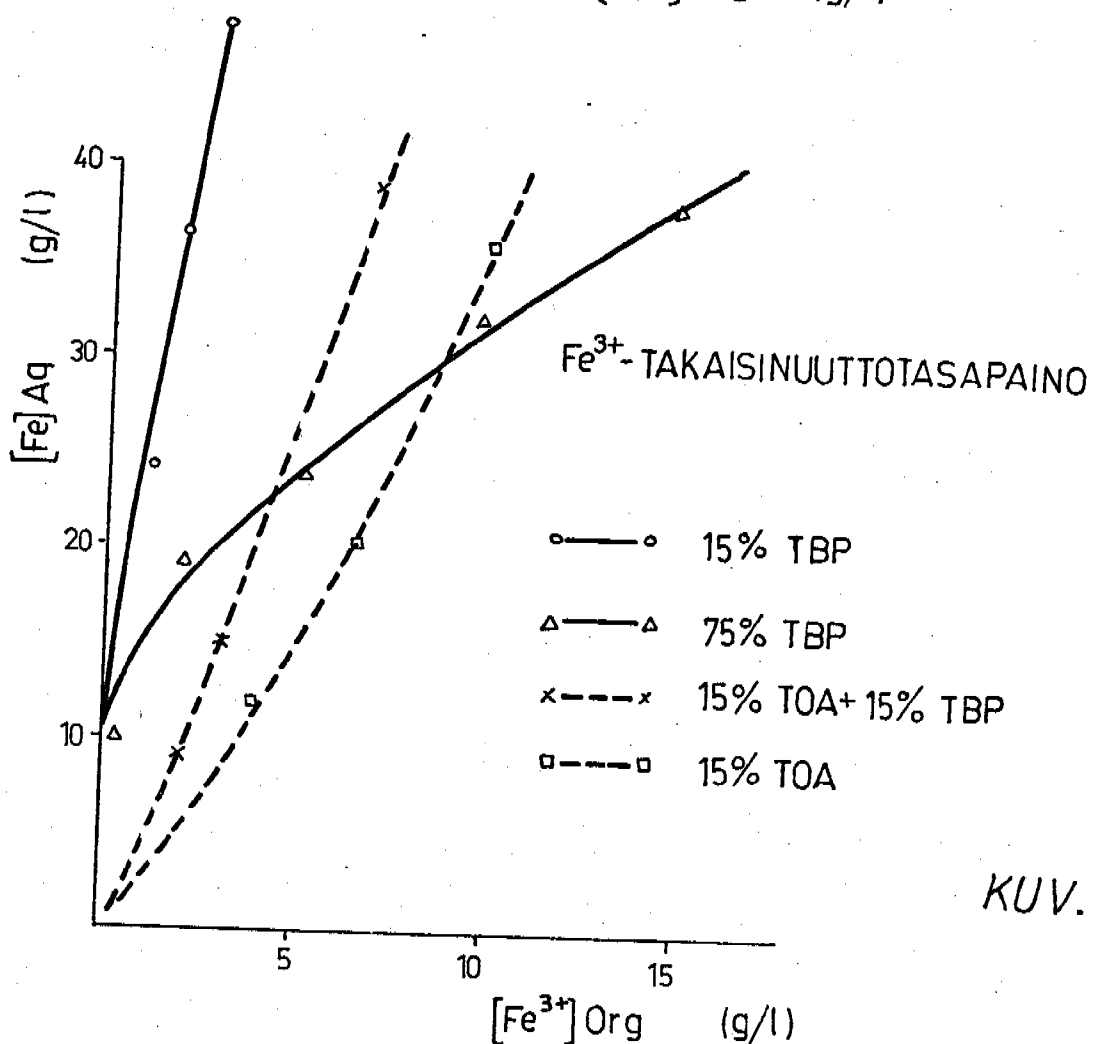
ORG. FAASI 15% TOA 5% OKTANOLIA LAIM. KEROSIINILLA



KUV. 12

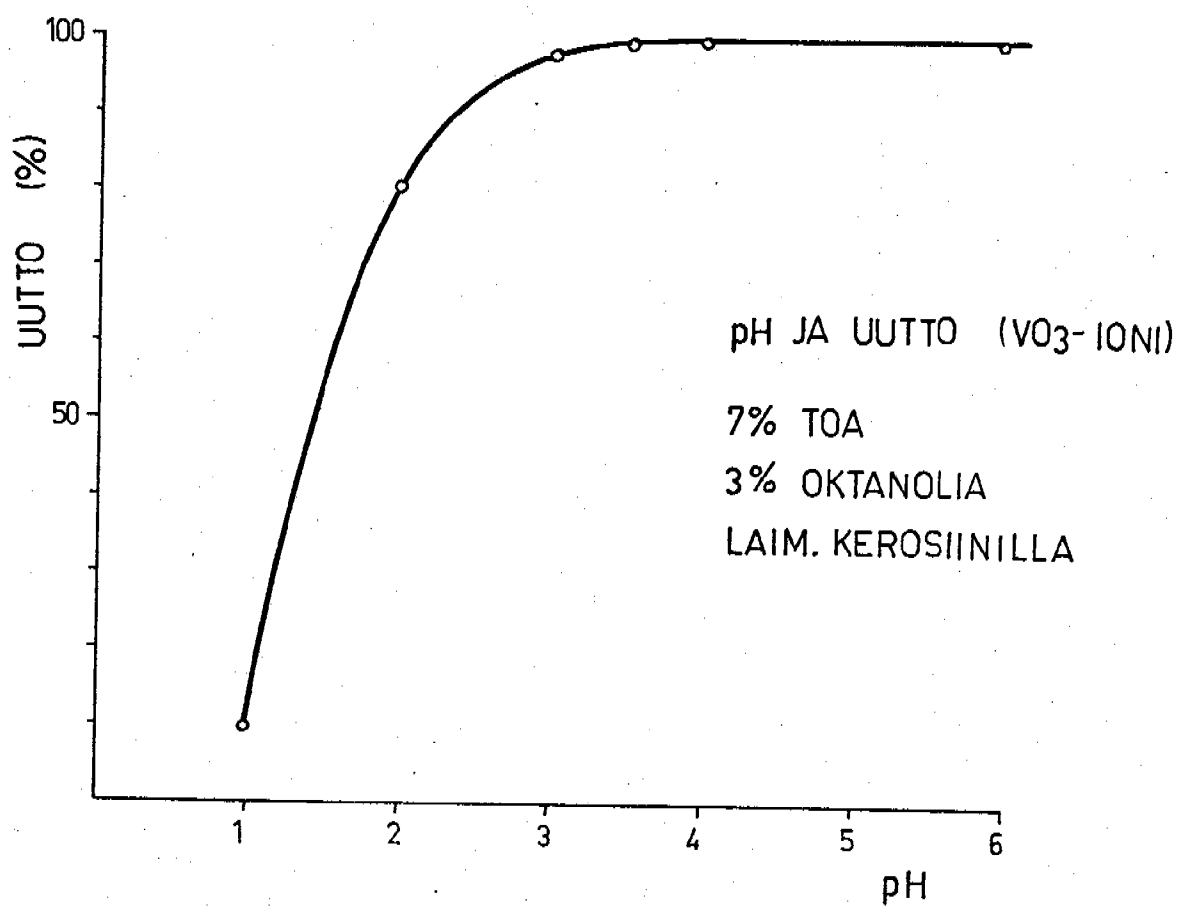
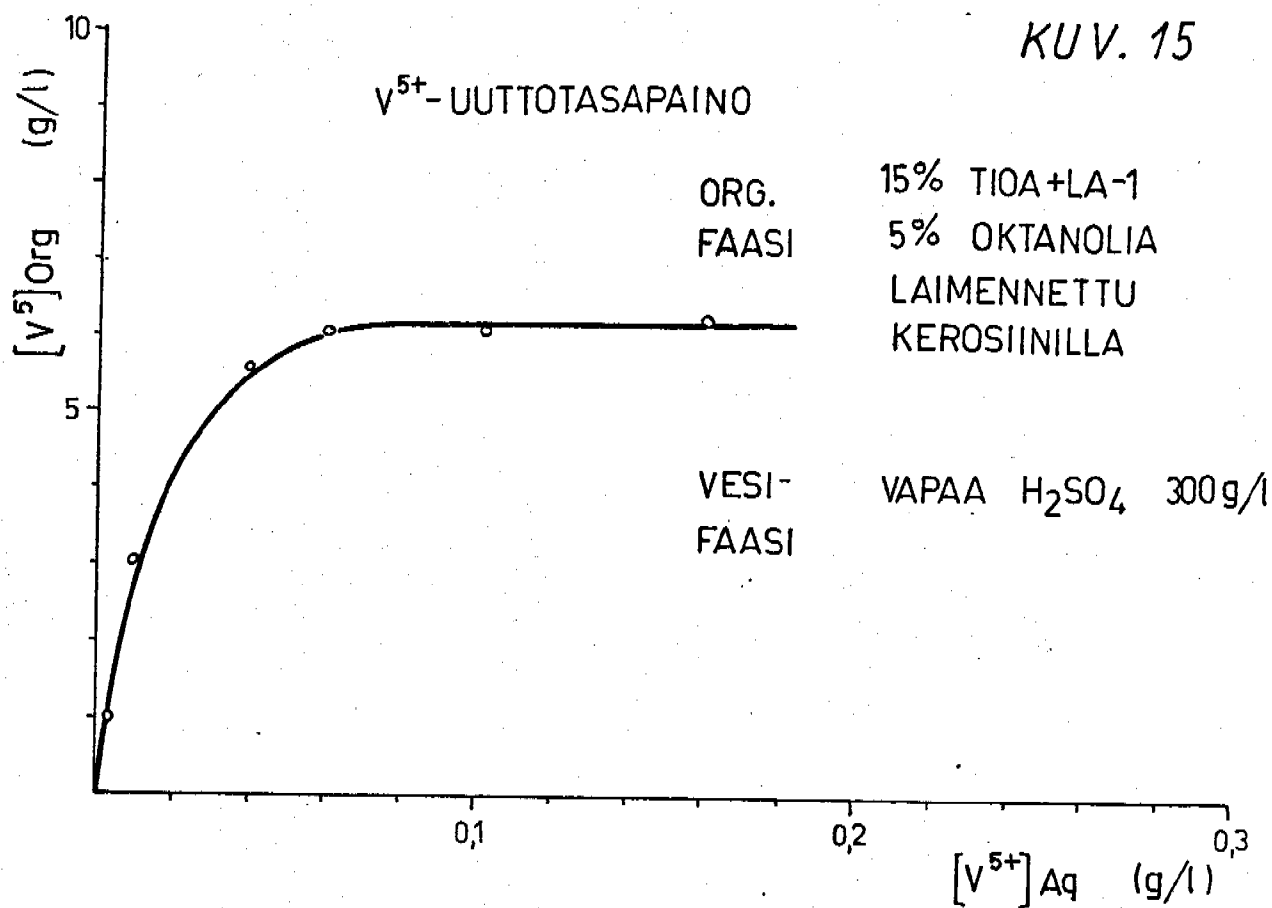


KUV. 13



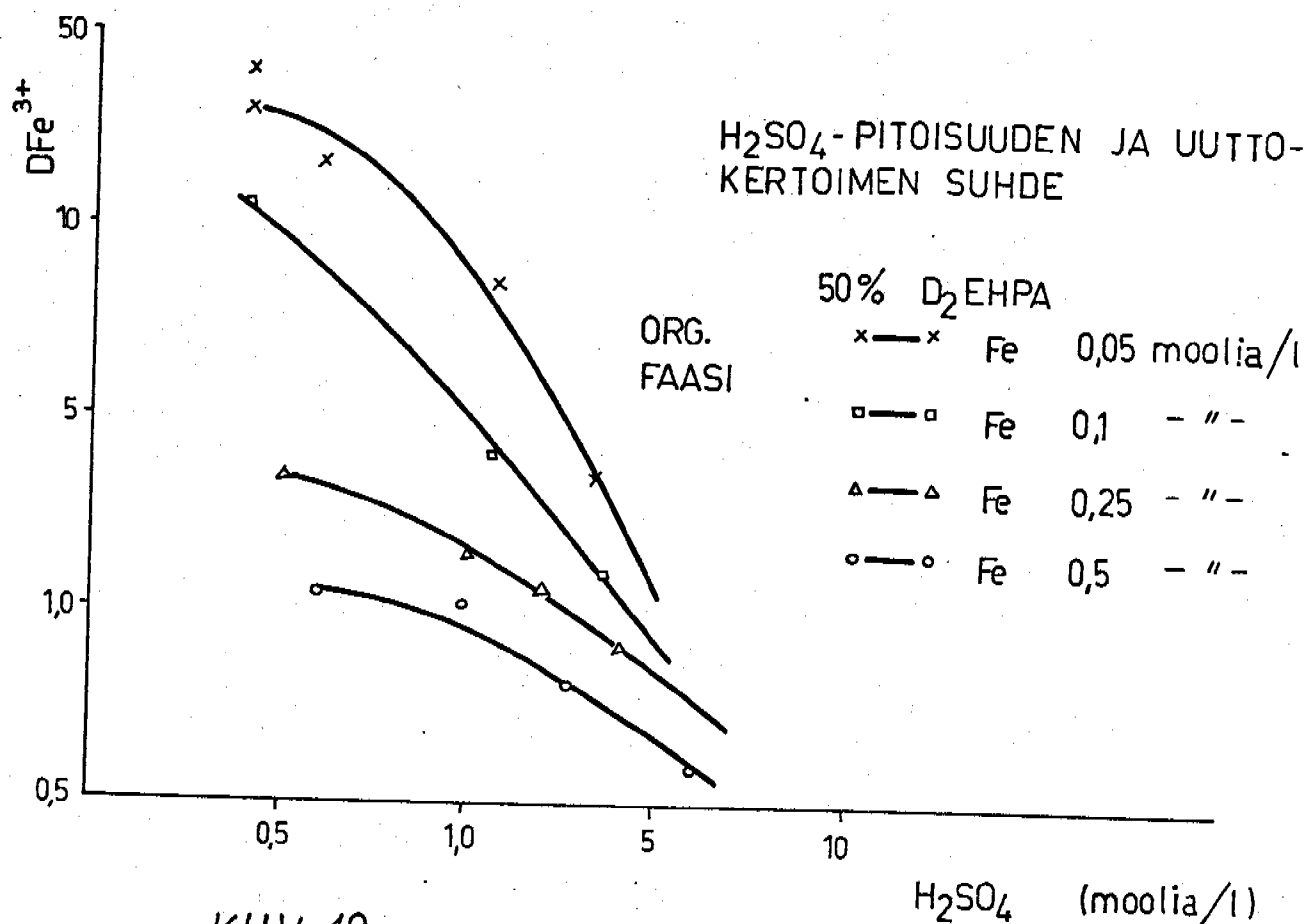
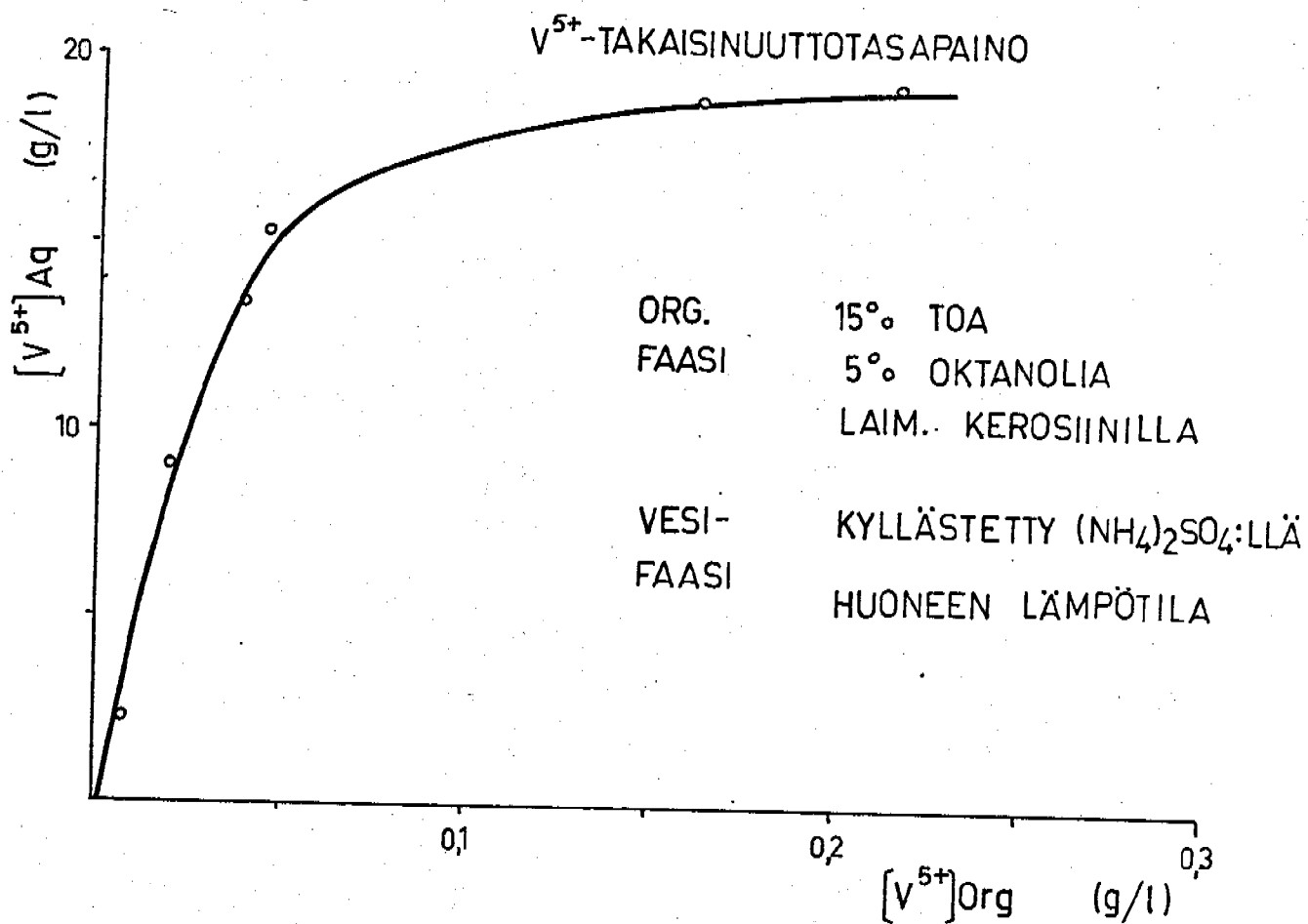
KUV. 14

KUV. 15



KUV. 16

KUV. 17



KUV. 18

