



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

[C] (11) PATENTTIJULKAISU  
PATENTSKRIFT

73403

(51) Kv.lk./Int.Cl.<sup>4</sup> C 01 G 49/00, C 02 F 1/52  
(21) Patentihakemus — Patentansökning 863495  
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 28.08.86  
(23) Alkuperäpäivä — Giltighetsdag 31.10.83  
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 28.08.86  
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. —  
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.06.87  
(45) Patentti myönnetty — Patent meddelat 15.05.89  
(86) Kv.hakemus — Int.ansökan  
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 01.11.82  
Ruotsi-Sverige(SE) 8206202-7

- (73) Boliden Aktiebolag, Box 5508, Stockholm, Ruotsi-Sverige(SE)  
(72) Bengt Louis Christian Hellström, Asmundtorp, Billy Dennis Steen, Kumla,  
Kjell Erik Stendahl, Helsingborg, Ruotsi-Sverige(SE)  
(74) Berggren Oy Ab  
(54) Menetelmä vedenpuhdistuskemikaalien valmistamiseksi -  
Förfarande för framställning av vattenreningskemikalier  
(62) Jakamalla erotettu hakemuksesta 833990 - Avdelad från ansökan 833990

(57) Tiivistelmä

Tämä keksintö koskee menetelmää vedenpuhdistuskemikaalien valmistamiseksi, jotka sisältävät kolmiarvoista rautaa, hapettamalla rautaa kaksiarvoisen raudan kautta kloorivetyhapon läsnäollessa suorittamalla hapetus klooraatti- ja/tai hypokloriitti-ionien avulla muodostuneiden ferri-ionien saamiseksi liuokseen, läsnäolevan kloorivetyhapon määrän ollessa alle stökiometrinen määrä.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av vattenreningskemikalier innehållande trevärt järn, genom att oxidera järn via tvåvärt järn i närvaro av klorvätesyra, genom att utföra oxideringen medelst klorat- och/eller hypokloritjoner för att bringa de bildade ferrijonerna i lösning, varvid mängden närvarande klorvätesyra är under den stökiometriska mängden.



Menetelmä vedenpuhdistuskemikaalien valmistamiseksi

Jakamalla erotettu hakemuksesta 833990

Tämä keksintö koskee menetelmää valmistaa raudasta vedenpuhdistuskemikaali, joka sisältää kolmiarvoista rautaa.

Tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan yksinkertainen ja rationaalinen menetelmä valmistaa rautalähtöaineesta vedenpuhdistuskemikaali, joka sisältää kolmiarvoista rautaa. Tarkemmin sanoen keksinnön tarkoituksena on hapettaa kaksiarvoinen rauta kolmiarvoiseksi raudaksi yksinkertaisella ja rationaalisella tavalla.

Suoloja, jotka sisältävät kolmiarvoista rautaa, käytetään nykyään saostuskemikaaleina vedenpuhdistusprosesseissa, koska ferri-ioneilla on kyky muodostaa höytäleitä, jotka sisältävät vedessä olevia kolloidisia aineita, sekä kera-  
saostaa läsnä olevia fosfaatteja. Kolmiarvoinen rauta lisätään usein kloridimuodossa tai kaksoissuolan muodossa, joka sisältää kloridi- ja sulfaattianioneja. Tällaisia vedenpuhdistuskemikaaleja toimitetaan liuosten muodossa, jotka sisältävät 12 % rautaa ja niitä käytetään suurissa puhdistuslaitoksissa, joissa on lyhyet läpivirtausajat.

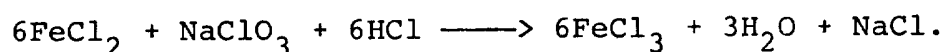
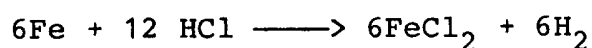
Kaupallisesti on saatavissa halpaa romurautaa, joka pitäisi hapettaa kolmiarvoiseksi raudaksi, erityisesti kloorin yhteydessä, sillä ferrikloridi on vesiliukoinen yhdiste. Liuottaessa metallista rautaa kloorivetyhappoon saadaan kuitenkin vain kaksiarvoista rautaa ja on mahdollista saada vain muutamia harvoja prosentteja  $Fe^{2+}$ :a liuokseen.

On myös toivottavaa, että kyettäisiin hapettamaan metallista rautaa kolmiarvoiseksi raudaksi rautakloridin saamiseksi ja erityisesti rautakloridin, jolla on suuri Fe-sisältö, sillä juuri  $Fe^{3+}$ -ionit saavat aikaan höytälöitymistä, kun niitä käytetään vedenpuhdistuskemikaalina.

Yllättäen on havaittu mahdolliseksi hapettaa ferroioneja ferri-ioneiksi tämän keksinnön mukaisesti yksinkertaisessa laitteistossa ja kustannuksin, jotka kilpailevat hyvin aikaisemmin tunnettujen ja käytettyjen hapetusmenetelmien kanssa, huolimatta siitä, että näissä tunnetuissa menetelmissä käytetään erittäin halpaa kloorikaasua. Näin ollen tälle keksinnölle on luonteenomaista, että hapetetaan kaksiarvoista rautaa kloorivetyhappossa kloraattiraudan avulla, ferri-ionien saamiseksi liuokseen. Muita keksinnön luonteenomaisia piirteitä esitetään liitteenä olevissa patenttivaatimuksissa.

Tämän keksinnön mukaisesti on mahdollista liuottaa metallista rautaa väkevään kloorivetyhappoon, johon suurimmaksi pitoisuudeksi saadaan 3-4 % Fe. Lisäämällä jatkuvasti kloraatti-ioneja tällaiseen kloorivetyliuokseen  $\text{Fe}^{2+}$  hapettuu  $\text{Fe}^{3+}$ :ksi ja enemmän rautaa voidaan liuottaa ja hapettaa  $\text{Fe}^{3+}$ :ksi.

Nämä reaktiot noudattavat kaavoja



Keksinnön avulla on mahdollista saada ferrikloridiliuos, joka sisältää korkeintaan 15 % Fe. Tämän menetelmän mukaisesti romurautaa liuotetaan väkevään kloorivetyhappoon, minkä jälkeen kloraattia lisätään jatkuvasti määrä, joka vastaa liuotetun ja hapetetun raudan määrää, ts. saatua  $\text{Fe}^{2+}$ -määrää. Pienehkö määrä vettä tulee lisätä  $\text{FeCl}_2$ :n liukoisuuden lisäämiseksi.  $\text{FeCl}_2$  on liukenevampi veteen kuin kloorivetyhappoon ja edellyttäen, että liuos sisältää suuria määriä kloorivetyhappoa,  $\text{FeCl}_2$ :n kiteytymistä saattaa tapahtua.

On kuitenkin havaittu, että reaktiossa vaadittu kloorivetyhapon määrä on pienempi kuin stökiometrinen määrä, kun taas vaadittu kloraattimäärä on stökiometrinen määrä tai sitä

hieman suurempi. Jos klooraatti-ioneja lisätään suuremmalla nopeudella kuin  $\text{Fe}^{2+}$ :a muodostuu, klooridioksidia pyrkii höyrystymään pois syntyneiden reaktiolämpötilojen seurauksena. Reaktio  $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$  on eksoterminen.

Keksintöä kuvataan nyt yksityiskohtaisemmin viitaten seuraaviin suoritusesimerkkeihin, joista jotkin on otettu mukaan vertailutarkoituksessa.

#### Esimerkki 1

64 g romurautaa liuotettiin 320 g:aan 32 %:sta HCl:a ja 40 g:aan vettä. Kahdeksan tunnin kuluttua kloorivetyhappo sisälsi 3,5 %  $\text{Fe}^{2+}$ . Yhteensä 21,5 g natriumklooraattia lisättiin sitten jatkuvasti 16 tunnin aikana. Lopputuotteena saatiin 420 g  $\text{FeCl}_3$ -liuosta, joka oli 15 %:nen raudan suhteen. Tiheys oli 1,45.

#### Esimerkki 2

Esimerkki 1 toistettiin, mutta sillä erolla, että natriumklooraatti lisättiin epäjatkuvana seitsemässä 4 g:n erässä 16 tunnin aikana. Tämän seurauksena tarvittiin 28 g  $\text{NaCl}_3$ . Havaittiin kuitenkin, että huomattavia määriä klooridioksidia purkautui jokaisen lisäyksen yhteydessä. Muissa suhteissa saalis oli sama.

Vaikka natriumklooraattia käytettiin yllä olevissa suoritus-esimerkeissä, kaikille normaalisti tähän alaan perehtyneille on ilmeistä, että voidaan käyttää mitä tahansa klooraattia kuten kaliumklooraattia (kalsiumklooraattia), ammoniumklooraattia ja bariumklooraattia, vaikka natriumklooraattia on pidettävä etusijalla kustannussyistä. Suluissa annetut klooraatit eivät ole edullisia, vaikka ne kykenevät aikaansaamaan sulfaatin saostumista ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ).

Hypokloriittia voidaan käyttää klooraatin sijasta, vaikka tässä tapauksessa on käytettävä suurempia määriä. Kuten klooraatin yhteydessä myös vastaavia suoloja voidaan käyttää.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vedenpuhdistuskemikaalien valmistamiseksi, joka sisältää kolmiarvoista rautaa, hapettamalla yhdistettä, joka sisältää kaksiarvoista rautaa kloorivetyhapon läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että liuotetaan metallista rautaa väkevään kloorivetyhappoon, jonka jälkeen syntyviä ferroioneja hapetetaan jatkuvasti ferri-ioneiksi klooraatti-ioneilla ferrikloridiliuoksen muodostamiseksi, läsnä olevan kloorivetyhapon määrän vastatessa 2,3-2,6 moolia yhtä moolia kohti sisäänmenevää rautaa, ja että klooraatti-ioneja lisätään määrä, joka vastaa vähintään stökiometristä määrää.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesi lisätään reaktioseokseen muodostuneen ferrikloridin liukoisuuden lisäämiseksi ja vettä lisätään määrä, joka vastaa 7-10 % koko reaktioseoksesta.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av vattenreningskemikalier innehållande trevärt järn genom oxidation av en förening innehållande tvåvärt järn i närvaro av klorvätesyra, k ä n n e t e c k n a t av att metalliskt järn löses i koncentrerad klorvätesyra, varefter de alstrade ferrojonerna kontinuerligt oxideras medelst kloratjoner till ferrijoner för bildande av en ferrikloridlösning, varvid mängden närvarande klorvätesyra motsvarar 2,3-2,6 mol per mol inmatat järn, och att en mängd kloratjoner tillsätts motsvarande åtminstone den stökiometriska mängden.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att vatten tillsätts reaktionsblandningen för ökning av ferrikloridens löslighet och att en sådan mängd vatten tillsätts, att den motsvarar 7-10 % av hela reaktionsblandningen.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Chemical Abstracts, vol. 97 (1982), 94890t.  
Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Eisen, Teil B, System-nummer 59, 1932, Verlag Chemie, Berlin, p. 212, 319.  
E.M. Karamäki, Kemiallista Tavaraoppia, 1962, Werner Söderström, Porvoo, p. 133, 134.