



F1000096841B

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT****96841****C (45) Patentti myönnetty  
Patent meddelat 10 09 1996**

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 01G 49/00, 49/14

**SUOMI-FINLAND  
(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen**

|                                                                                             |          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| (21) Patenttihakemus - Patentansökning                                                      | 935946   |
| (22) Hakemispäivä - Ansökningsdag                                                           | 30.12.93 |
| (24) Alkupäivä - Löpdag                                                                     | 30.12.93 |
| (41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig                                                   | 01.07.95 |
| (44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -<br>Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 31.05.96 |

(71) Hakija - Sökande

1. Kemira Oy, Helsinki, PL 44, 02271 Espoo, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Jäfverström, Stefan, Östavägen 2, 703 75 Örebro, Sverige, (SE)
2. Tuomarla, Juhani, Niittykummuntie 3 A, 02200 Espoo, (FI)
3. Kenakkala, Timo, Alnögatan 105, Rydebäck, Helsingborg, Sverige, (SE)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä kolmiarvoisen raudan käyttökelpoisten yhdisteiden valmistamiseksi**  
**Förfarande för framställning av användbara föreningar av trevärtjärn**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI B 69109 (C 22B 19/22), DE B 1228596 (C 01g), SE B 462091 (C 01G 49/14)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää puhtaan ja kiinteän sulfaattiin ja hydroksidiin perustuvan ferriyhdisteen kuten ferrihydroksisulfaatin tai natriumjarosiitin valmistamiseksi, joka käsittää seuraavat toimenpiteet:

- a) aikaansaadaan sulfaattiin ja/tai kloridiin perustuva ferrisuola,
- b) aikaansaadaan hapan vesiliuos, joka käsittää sulfaatti-ioneja ja ferri-ioneja tai sulfaatti-, kloridi- ja ferri-ioneja,
- c) pidetään hapan vesiliuos 2-12 h lämpötilassa 60-220°C kiinteän sulfaattiin ja hydroksidiin perustuvan ferriyhdisteen, kuten ferrihydroksidisulfaatintainatriumjarosiitin, aikaansaamiseksi hydrolyysillä, ja
- d) erotetaan puhdas ja kiinteä sulfaattiin ja hydroksidiin perustuva ferriyhdiste, kuten ferrihydroksisulfaatti tai natriumjarosiitti, happamasta vesiliuoksesta.

Ferrihydroksisulfaatin ja natriumjarosiitin valmistusmenetelmät eroavat oleellisesti vain siten, että natriumjarosiitin valmistuksessa aikaansaadaan hapan vesiliuos, joka sulfaatti- ja ferri-ionien tai sulfaatti-, kloridi- tai ferri-ionien lisäksi sisältää myös vesiliukoista natriumyhdistettä, jolloin menetelmän kohdan c) hydrolyysissä syntyy natriumjarosiittia ferrihydroksisulfaatin sijasta.

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av en ren och fast ferriförening baserad på sulfat och hydroxid, såsom ferrihydroxisulfat eller natriumjarosit, omfattande följande åtgärder:

- a) ett ferrisalt baserat på sulfat och/eller klorid produceras,
- b) en sur vattenlösning produceras, vilken innehåller sulfatjoner och ferrijoner eller sulfat-, klorid- och ferrijoner,
- c) den sura vattenlösningen hålls vid en temperatur på 60-220 °C i 2-12 h för att genom hydrolys åstadkomma en fast ferriförening baserad på sulfat och hydroxid, såsom ferrihydroxisulfat eller natriumjarosit, och
- d) från den sura vattenlösningen avskiljs en ren och fast ferriförening baserad på sulfat och hydroxid, såsom ferrihydroxisulfat eller natriumjarosit.

Förfarandena för framställning av ferrihydroxisulfat och natriumjarosit skiljer sig väsentligt från varandra endast genom att man vid framställning av natriumjarosit producerar en sur vattenlösning, som förutom sulfat- och ferrijoner innehåller vattenlösliga natriumföreningar, varvid natriumjarosit i stället för ferrihydroxisulfat uppkommer vid hydrolysen under punkt c) i förfarandet.

Menetelmä kolmiarvoisen raudan käyttökelpoisten yhdisteiden valmistamiseksi

5     Keksintö koskee menetelmää puhtaan ja kiinteän sulfaattiin ja hydroksidiin perustuvan ferriyhdisteen valmistamiseksi. Menetelmän mukaisesti voidaan epäpuhtaista raaka-aineista, kuten ferrosulfaatista tai ferrihydroksidista, valmistaa puhdasta, kiinteää ja käyttökelpoista rautayhdistettä.

10

Eräs suurimmista jätevesien metalliepäpuhtauksista on rauta. Tämä johtuu useasta tekijästä, kuten raudan suuresta reaktiivisuudesta ja runsaudesta. Rauta esiintyy melkein kaikkien muiden metallien kanssa niiden malmeissa. Rauta reagoi  
15 myös helposti useimpien happojen kanssa ja muodostaa vesipitoisia tai vesiliuukoisia rautasuoloja. Jätevesien päärautalähteitä ovat teräksen peittauksen, sinkkielektrolyysin, titaanipigmentin valmistuksen, kaivostoiminnan, ei-rautais-  
20 uuton metallien uuton, raudan metallipäällistykseen ja kupariuuton jäteliuokset.

Teollisuudessa käytettävistä raudanpoistomenetelmistä mainittakoon erilaiset monimutkaiset teräksenpeittausliuosten regenerointimenetelmät, haihdutus yhdistettynä rautasuolojen  
25 kiteyttämiseen, siirtäminen syväällä maassa oleviin lähteisiin, hävittäminen säilytysaltaiden avulla, hävittäminen johtamalla mereen ja hävittäminen neutraloimalla. Alalla ilmenee siis selvää tarvetta raudan tehokkaaseen ja halpaan poistoon metallurgisista prosesseista ja sen tehokkaaseen  
30 uudelleenkäyttöön.

Rautasuoloja on käytetty jäteveden käsittelyyn jo yli 80 vuoden ajan. Kolmiarvoisen eri ferrityyppisen raudan alhainen liukoisuus laajalla pH-alueella on selvä etu verratta-  
35 essa aluminiumsuioloihin. Veden ja jäteveden käsittelyn kannalta tärkeällä pH-alueella (pH 2-10) kaksiarvoisen raudan eli ferroraudan suolat ovat hiukan liukoisia, minkä vuoksi vedenpuhdistukseen käytettävien ferrisuolojen ferropitoisuus

olisi minimoitava puhtaan veden aikaansaamiseksi. Normaalisti vedenkäsittelykemikaali, kuten ferrisulfaatti, valmistetaan liuottamalla raaka-aine rikkihappoon ja hapettamalla  $\text{Fe}(2+)$   $\text{Fe}(3+)$ :ksi.

5

Ferrisulfaatti voidaan valmistaa joko ferrosulfaatista tai rautaoksideista tai -hydroksideista. Ferrosulfaatti taas valmistetaan liuottamalla rautaa rikkihappoon. Perinteisesti kaupallinen ferrisulfaatti on valmistettu hapettamalla ferrosulfaattia joko vetyperoksidin tai typpihapon avulla. Riippuen raudan ja sulfaatin moolisuhteesta syntyy tällöin joko monomeerista ferrisulfaattia tai polymeeristä polyferrisulfaattia.

15 Tuotettu ferri- tai polyferrisulfaatti jää kaupallisen prosessin jälkeen epäpuhtauksineen vesipitoiseen liuokseen eikä prosesseille ole tähän asti löydetty tyydyttävää puhdistusvaihetta. Tästä syystä raaka-aineessa olevat raskasmetallit ovat myös jääneet lopulliseen prosessituotteeseen. Kun ympäristölainsäädäntö kiristyy, tarvitaan tulevaisuudessa myrkyllisiä raskasmetalleja sisältämättömiä vedenkäsittely-

20 yms. kemikaaleja, jolloin tähänastiset ferri- ja polyferrisulfaatin valmistusprosessit vaativat toimivia ja taloudellisesti kannattavia jatkojalostusvaiheita.

25

GB-1 469 193 esittää menetelmää ferrihydroksisulfaatin jatkuvaksi valmistamiseksi kuumentamalla ferrosulfaattia ( $\text{FeSO}_4 \cdot x \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) kuumilla, happipitoisilla kaasuilla, joiden lämpötila on välillä  $46-480^\circ\text{C}$  reaktiovyöhykkeessä, johon kierrätetään osa lopputuotteesta siten, että vyöhyke vastaanottaa primaarimateriaalia, joka sisältää ainoastaan 10-25 paino-% kierrätettyä lopputuotetta. Oleellisesti kuiva syöttö kuumennetaan pitkässä reaktiovyöhykkeessä, joka pyörii keskiakselinsa ympäri ja joka on jaettu useaan pitkänomaiseen kammioon, jolloin sähkölämmitys aikaansaa lämpötilan, joka on korkeintaan  $480^\circ\text{C}$ , ja kammioihin johdetaan edullisesti ilmaa, joka on lämmitetty lämpötilaan  $250-300^\circ\text{C}$ . Tämä tekniikan tason mukainen ratkaisu on hyvin kallis eikä

35

sellaisenaan ole käyttökelpoinen rautahydroksisulfaatin valmistamisen. Lisäksi menetelmältä puuttuu kyky erottaa lähtöaineesta eli rautasulfaatista siinä olevat epäpuhtaudet, kuten myrkylliset raskaat metallit.

5

Keksinnön tavoitteena on aikaansaada uusi menetelmä puhtaan ja käyttökelpoisen rautakemikaalin valmistamiseksi epäpuhtaista raaka-aineista. Keksinnön tarkoituksena on myös epäorgaanisten prosessien, kuten titaanidioksidiprosessin, sivutuotteena syntyvän ferrosulfaatin jalostaminen käyttökelpoiseksi rautayhdisteeksi. Samalla tavoitteena on ratkaista ympäristöongelma, joka syntyy ferrosulfaatista, suolahappotai rikkihappopohjaisista peittausliuoksista ja rautahydroksidisakoista. Tarkemmin sanottuna keksinnössä pyritään vedenpuhdistuskemikaalina käyttökelpoisen, puhtaan, sulfaattiin ja hydroksidiin perustuvan ferriyhdisteen valmistamiseen.

Edellä mainitut keksinnön tavoitteet on nyt saavutettu uudentyyppisellä menetelmällä sulfaattiin ja hydroksidiin perustuvan ferriyhdisteen valmistamiseksi, jolle on pääosin tunnusomaista patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa mainitut seikat. On siis oivallettu, että puhdasta ja kiinteää sulfaattiin ja hydroksidiin perustuvaa ferriyhdistettä voidaan valmistaa siten, että:

- a) aikaansaadaan sulfaattiin ja/tai kloridiin perustuva ferrisuola,
- b) aikaansaadaan hapan vesiliuos, joka käsittää sulfaatti-ioneja ja ferri-ioneja, tai sulfaatti-, kloridi- ja ferri-ioneja,
- c) pidetään hapan vesiliuos 2-12 h lämpötilassa 60-220°C kiinteän sulfaattiin ja hydroksidiin perustuvan ferriyhdisteen aikaansaamiseksi hydrolyysillä, ja
- d) erotetaan puhdas ja kiinteä sulfaattiin ja hydroksidiin perustuva ferriyhdiste happamasta vesiliuoksesta.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä lähtöaineena käytetään sulfaattiin ja/tai kloridiin perustuvaa ferrisuolaa, kuten

ferrisulfaattia ja/tai polyferrisulfaattia ja/tai ferrikloridisulfaattia ja/tai ferrikloridia tai niiden seosta. Nämä lähtöaineet voidaan käyttää sellaisena kuin ne saadaan eri teollisista prosesseista, mutta erään edullisen sovellutus-

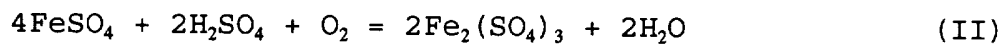
5 muodon mukaan ne saadaan hapettamalla em. kohdassa a) sulfaattiin ja/tai kloridiin perustuva ferrosuola.

Erään suoritusmuodon mukaan kohdan a) ferrosuola on ferrosulfaatti, jolloin sulfaattiin perustuva ferrisuola, kuten

10 ferrisulfaatti ja/tai polyferrisulfaatti, valmistetaan reagoittamalla ferrosulfaatti, rikkihappo ja hapetin siten, että ne saatetaan vesiliuoksessa keskenään kosketukseen korotetussa lämpötilassa. On edullista, mikäli ne saatetaan kosketukseen keskenään lämpötilassa 80-160°C ja paineessa 3-

15 10 bar, kaikkein edullisimmin lämpötilassa 120-130°C ja paineessa 5-7 bar. Näissä olosuhteissa syntyy sulfaattiin perustuva ferrisuola eli ferrisulfaatti. On katsottu, että mainittu ferrosulfaatin hapettuminen ferrisulfaatiksi tapahtuu pääasiassa seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti (II):

20



Hapetettaessa ferrosulfaattia rikkihapon ja hapettimen läsnäollessa kannattaa käyttää mainittuja reagensseja siten,

25 että moolisuhde  $\text{SO}_4/\text{Fe}(\text{II})$  on noin 1,10 - 1,50. Mikäli ferrosulfaatti halutaan hapettaa monomeeriseksi ferrisulfaatiksi, on edullista käyttää sellaisia määriä rikkihappoa ja ferrosulfaattia, että moolisuhde  $\text{SO}_4/\text{Fe}$  on suuruusluokkaa 1,40 - 1,50. Mikäli sen sijaan halutaan valmistaa polyferrisulfaattia, on edullisesti käytettävä sellaisia määriä

30 rikkihappoa ja ferrosulfaattia, että moolisuhde  $\text{SO}_4/\text{Fe}$  on suuruusluokkaa 1,10 - 1,40.

Kuten edellä mainittiin, keksinnön mukaisen menetelmän raaka-aineena voi myös olla kloridiin perustuva ferrisuola. Se

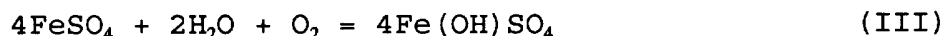
35 hydrolysoidaan menetelmän kohdassa c) sulfaatti-ionien läsnäollessa sulfaattiin ja hydroksidiin perustuvaksi ferriyhdisteeksi. Kyseinen kloridiin perustuva ferrisuola saadaan

erään suoritusmuodon mukaan hapettamalla kloridiin perustuva ferrosuola, kuten ferrokloridi.

Keksinnön mukaisen menetelmän kohdat a)-c) voidaan suorittaa erikseen peräkkäin tai sitten ne voidaan edullisesti suorittaa yhdessä vaiheessa. Viimeksi mainitussa tapauksessa voidaan lähteä vesiliuoksesta, johon raaka-aine on lisätty ja jolle sopivasti suoritetaan mainitut toimenpiteet muuttamalla reaktio-olosuhteita ja lisäämällä reagensseja. On myös mahdollista lisätä heti alussa kaikki reagenssit ja suorittaa yhdessä ainoassa lämmitysvaiheessa kyseisten ferrisuolojen valmistus ja hydrolyysi. Mikäli sulfaattiin ja/tai kloridiin perustuva ferrisuola valmistetaan hapettamalla ja hapetuksesta saatava liuos käytetään sellaisenaan kohdan c) hydrolyysiin, kannattaa reaktioihin osallistuvien ionien kuten sulfaatti-, kloridi- ja ferri-ionien väkevyydet optimoida sekä ferrisuolan muodostumisen että hydrolyysin suhteen. Keksinnön oivallus perustuu juuri tähän mahdollisuuteen.

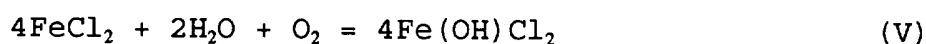
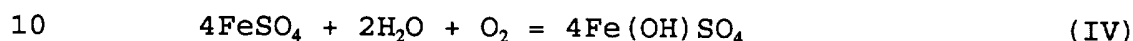
20

Erään suoritusmuodon mukaan kohdan a) hapetus ja kohdan c) hydrolyysi yhdistetään saattamalla ferrosulfaatti tai ferrosulfaatti ja ferrokloridi reagoimaan veden ja hapettimen kanssa. Reaktio tapahtuu esim. lämmitettäessä 2-12 h lämpötilassa 60-220°C. Erään edullisen suoritusmuodon mukaan käytetään lämpötilaa 80-160°C, kaikkein edullisimmin lämpötilaa 120-130°C. Tällöin paine voidaan nostaa arvoon 3-10 bar, edullisesti arvoon 5-7 bar. Tällaisessa ferrosulfaatin hapetushydrolyysissä syntyy ferrihydroksisulfaattia pääasiassa seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti (III):



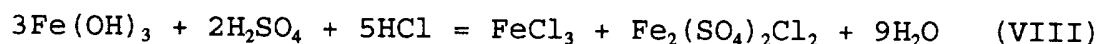
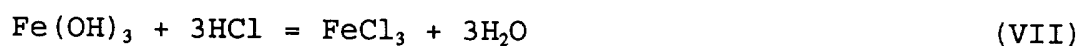
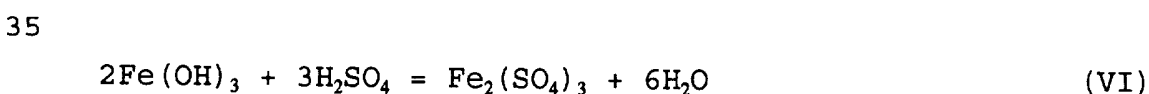
Silloin, kun ferrosulfaatti ja ferrokloridi keksinnön erään suoritusmuodon mukaan tuodaan kohtaan a) rikkihappo- tai suolahappopohjaisen peittausliuoksen muodossa, kohdan a) hapetus ja kohdan c) hydrolyysi voidaan yhdistää antamalla suolahappo- tai rikkihappopohjaisen peittausliuoksen ja ha-

pettimen reagoida keskenään korotetussa lämpötilassa. Kuumentaminen tapahtuu edullisesti lämpötilaan noin 80-160°C, kaikkein edullisimmin lämpötilaan 120-130°C, jolloin edullinen paine on noin 3-10 bar, edullisimmin noin 5-7 bar. Tällöin tapahtuu ferrosulfaatin hapettuminen ferrihydroksisulfaatiksi ja ferrokloridin hapettuminen ferrihydroksikloridiksi pääasiassa seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti (IV ja V):



Edellä on käsitelty tilannetta, jossa sulfaattiin ja/tai kloridiin perustuva ferrisuola on joko otettu suoraan teollisista prosesseista tai aikaansaatu hapettamalla. Hapettaminen voidaan käyttää mitä tahansa epäorgaanisten suolojen hapettimia, kuten happea, typpihappoa, klooria, vetyperoksidia, natriumkloraattia ja/tai ilmaa. Keksinnön mukaisessa menetelmässä erityisen käyttökelpoiseksi hapettimeksi on osoittautunut happi. Itse hapetus voidaan suorittaa joko yhdessä tai useassa vaiheessa mahdollisimman hyvän hapetus-tuloksen aikaansaamiseksi.

Keksinnön erään toisen, edellisistä poikkeavan suoritusmuodon mukaisesti sulfaattiin ja/tai kloridiin perustuva ferrisuola aikaansaadaan menetelmän kohdassa a) reagoittamalla ferrihydroksidi rikkihapon ja/tai suolahapon kanssa. Tällöin saatetaan erään suoritusmuodon mukaan ferrihydroksidi ja suolahappo ja/tai rikkihappo yhteen vesiliuoksessa ja kuumennetaan, edullisesti lämpötilaan 40-140°C, edullisimmin lämpötilaan 60-100°C. Näissä olosuhteissa tapahtuu ferrihydroksidin neutraloituminen ja liukeneminen ferrisulfaatiksi ja/tai ferrikloridiksi pääasiassa seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti (VI, VII ja VIII):



Keksinnön mukaisen menetelmän kohdassa b) aikaansaadaan hapan vesiliuos, joka käsittää sulfaatti- ja ferri-ioneja tai sulfaatti-, kloridi- ja ferri-ioneja. Edellisen perusteella on selvää, että kohdan a) raaka-aineiden valmistusliuos voidaan käyttää sellaisenaan, edellyttäen, että liuos kelpaa vaiheen c) hydrolyysiin. Toisena vaihtoehtona on modifioida vaiheen a) valmistusliuos esim. väkevöimällä, laimentamalla, tekemällä happamaksi esim. rikkihapon avulla tai neutraloimalla. Riippumatta siitä, miten kohdan b) hapan vesiliuos aikaansaadaan, on havaittu edulliseksi, mikäli moolisuhde  $\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$  on suuruusluokkaa 0,6 - 1,7.

Tarvittaessa kohdan b) happaman vesiliuoksen sulfaattipitoisuus voidaan säätää lisäämällä sulfaattisuolaa kuten magnesiumsulfaattia ja/tai natriumsulfaattia. Silloin, kun kohdan b) happamassa vesiliuoksessa on läsnä kloridiin perustuvaa ferrisuolaa, sulfaattipitoisuuden on oltava niin suuri, että oleellinen osa kloridiin perustuvasta ferrisuolasta hydrolyysissä muuttuu ferrihydroksisulfaatiksi tai sen johdannaiseksi. Yleisesti ottaen kohdan b) happaman vesiliuoksen koostumus voi vaihdella paljon riippuen siitä, valmistetaan-ko keksinnön mukaisella prosessilla ferrihydroksisulfaattia vai jotain muuta sulfaattiin ja hydroksidiin perustuvaa ferriyhdistettä, kuten natriumjarosiittia. Pääasia on kuitenkin, että sulfaattiin ja/tai kloridiin perustuva ferrisuola hydrolysoituu kiinteäksi kolmiarvoisen raudan hydroksisulfaattiyhdisteeksi, jolloin lähtöaineissa olevat epäpuhtaudet jäävät happamaan vesiliuokseen ja tuote saadaan puhtaana talteen. Eräs keksinnön tärkeimmistä eduista on siinä, että periaatteessa hydrolyysivaiheeseen ei tarvitse lisätä juuri ollenkaan rikkihappoa. Ferrisuolat ovat nimittäin sellaisinaan happamia suoloja vesiliuoksessa, jolloin keksinnön eräs oivallus on se, että tarvitaan vain tietty lämmitys tietyn ajan hydrolyysiä varten.

35

Keksinnön mukaisen menetelmän kohdassa c) suoritetaan kohdan b) happaman, sulfaatti- ja ferri-ioneja tai sulfaatti-, kloridi- ja ferri-ioneja sisältävän vesiliuoksen hydrolyysi

lämmittämällä, jolloin saostuu sulfaattiin ja hydroksidiin perustuvaa ferrisuolaa. Hydrolyysiaika on 2-12 h ja lämpötila 60-220°C. Nämä olosuhteet kelpaavat siis sekä ferrihydroksisulfaatin että erityyppisten sulfaatti- ja hydroksidipitoisten ferriyhdisteiden aikaansaamiseksi hydrolyysillä. Hydrolyysissä on edullista, mikäli kuumennetaan 3-8 h, jolloin paine voi olla esim. 3-15 bar, edullisesti 5-10 bar.

Tähän asti on käsitelty keksinnön mukaisen menetelmän ne piirteet, jotka ovat yhteisiä kaikkien tämän keksinnön tarkoittamien sulfaattiin ja hydroksidiin perustuvien ferriyhdisteiden valmistukselle. Seuraavassa käsitellään keksinnön niiden suoritusmuotojen erityispiirteet, joilla valmistetaan toisaalta ferrihydroksisulfaattia ja toisaalta natriumjarsiittiä. Nämä ovat tärkeimmät keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettavat yhdisteet.

Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan menetelmän kohtien a)-c) toimenpiteet suoritetaan ilman alkalimetallia, jolloin kohdassa d) otetaan talteen puhdasta ja kiinteää ferrihydroksisulfaattia. Ferrihydroksisulfaattia valmistettaessa keksinnön mukaisella menetelmällä on havaittu edulliseksi, mikäli vaiheen b) lopulliseksi happaman vesiliuoksen moolisuhteeksi  $\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$  säädetään noin 1,34-1,70, vielä edullisemmin noin 1,34-1,50 ja kaikkein edullisimmin noin 1,34-1,40. Mainittakoon, että suhde 1,34 vastaa tilannetta, jolloin hydrolyysivaiheen b) lähtöaineena on pelkkä polyferri-sulfaatin vesiliuos.

Keksinnön ferrihydroksisulfaattisuoritusmuodon eräitä suurimpia etuja on, ettei hydrolyysivaiheeseen tarvitse periaatteessa ollenkaan lisätä rikkihappoa. Koska ferrisulfaatti on sellaisenaan hapan suola, joka vesiliuoksessa aikaansaa pH-arvon 1,75, on keksinnön mukaisen menetelmän kohdan b) happaman vesiliuoksen pH edullisesti välillä 1,14-2,00 ja edullisesti 1,70-1,80, jolloin se mielellään pidetään siinä arvossa menetelmän kohdan c) hydrolyysin aikana. Mikäli rik-

kihappoa on läsnä kohdan c) hydrolyysissä, sen pitoisuus ei ylitä 60 g/l ja on edullisesti alle noin 30 g/l.

5 Kuten jo mainittiin, on hydrolyysivaiheen c) lämpötila välillä 60-220°C. Keksinnön ferrihydroksisulfaattisuoritusmuodon edullinen kohdan c) hydrolyysilämpötila on 170-200°C ja kaikkein edullisin lämpötila 170-180°C. Tämän suoritusmuodon vastaava edullinen reaktioaika on 5-8 h ja kaikkein edullisin 6-7 h.

10

Keksinnön eräs hyvin tärkeä näkökohta on, että keksinnön mukaisia hydrolysointiolosuhteita voidaan soveltaa lähtöliuokseen eli kohdan b) happamaan vesiliuokseen, joka sisältää hyvin erilaiset määrät ferrirautaa. Kaupallista tuotantoa silmällä pitäen on tietenkin edullista käyttää mahdollisimman suuria rautamääriä, jolloin kuluu muita kemikaaleja ja energiaa paljon vähemmän tuotettua käyttökelpoista sulfaattiin ja hydroksidiin perustuvaa ferriyhdistemäärää kohdan. Silloin, kun keksinnön mukaista menetelmää käytetään puhtaan ferrihydroksisulfaatin valmistamiseen, kohdan b) happaman vesiliuoksen rautapitoisuudeksi voidaan säätää 10-200 g/l, edullisesti noin 30-200 g/l ja kaikkein edullisimmin noin 100-200 g/l. E erityisen edullinen rautapitoisuus on noin 180 g/l.

25

Edellä on esitelty ne keksinnön mukaisen menetelmän piirteet, jotka ovat yhteisiä valmistettaessa kaikkia sulfaattiin ja hydroksidiin perustuvia ferriyhdisteitä sekä ne piirteet, jotka ovat edullisia valmistettaessa nimenomaan ferrihydroksisulfaattia. Vaikka viimeksi mainitut piirteet ovat erityisen edullisia ferrihydroksisulfaattia valmistettaessa, niitä voidaan tietenkin myös käyttää muidenkin sulfaattiin ja hydroksidiin perustuvien ferriyhdisteiden valmistukseen.

35

Esillä olevan keksinnön erään toisen tärkeän suoritusmuodon mukaan valmistetaan sulfaattiin ja hydroksidiin perustuva ferriyhdiste natriumjarosiitti, jonka kaava on suunnilleen

$\text{NaFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ , mutta voi vaihdella, ks. esimerkit. Menetelmässä aikaansaadaan kohdassa b) hapan vesiliuos, joka edellä mainittujen sulfaatti-, ferri- ja mahdollisesti kloridi-ionien lisäksi käsittää myös vesiliukoista natriumyhdistettä, jolloin kohdassa c) syntyy hydrolyysin avulla raskaista metalleista yms. vapaata kiinteää natriumjarosiittia. Tällöin voidaan erään suoritustavan mukaan neutraloida kohdan b) hapan vesiliuos osittain emäksellä ennen kohdan c) kuumentamista. Tämän tarkoitukseen sopii parhaiten natriumiin perustuva emäs, esim. natriumhydroksidi tai natriumkarbonaatti.

Natriumjarosiitin valmistuksessa voidaan myös menetelmän kohtien a) ja b) toimenpiteet yhdistää aikaansaamalla sulfaattiin ja/tai kloridiin perustuva ferrisuola in situ natriumsuolan happamassa vesiliuoksessa. Tällöin voidaan esim. suorittaa hapetus ja hydrolyysi joko samanaikaisesti tai sitten saman liuoksen peräkkäisinä käsittelyvaiheina.

Keksinnön mukaisen menetelmän natriumjarosiittisuoritustavan erään muunnelman mukaan kohdan b) hapan vesiliuos voidaan aikaansaada liuottamalla veteen natriumyhdistettä, joka on valittu seuraavista: natriumkloridi, natriumhydroksidi, natriumsulfaatti ja natriumkarbonaatti. Eri komponentteja kannattaa eo. menetelmän natriumjarosiittisuoritustavassa lisätä siten, että menetelmän kohdan b) happaman vesiliuoksen moolisuhteelle  $\text{Na}/\text{Fe}(\text{III})$  säädetään arvo, joka on suuruusluokkaa 0,3-1,0. Edullista on myös säätää emäksen avulla kohdan b) happaman vesiliuoksen moolisuhteeksi  $\text{OH}/\text{Fe}(\text{III})$  arvo, joka on suuruusluokkaa 0,8-1,3.

Kuten edellä ferrihydroksisulfaatin valmistuksen yhteydessä todettiin, keksinnön hyvin tärkeä näkökohta on se, että keksinnön mukaisia hydrolysointiolosuhteita voidaan soveltaa lähtöliuokseen eli vaiheen b) happamaan vesiliuokseen, joka sisältää vaihtelevat määrät ferrirautaa. Vaiheen b) happaman vesiliuoksen rautapitoisuus voidaan natriumjarosiittisuoritustavassa säätää arvoon 10-130 g/l, edullisesti arvoon 50-100 g/l ja edullisimmin arvoon 60-90 g/l. Erityisen edulli-

nen rautamäärä keksinnön mukaisen natriumjarosiittivalmistuksen happamassa liuoksessa on noin 80 g/l.

5 Valmistettaessa natriumjarosiittia keksinnön mukaisen menetelmän avulla, lämpötila on hydrolyysivaiheessa c) edullisesti noin 100-140°C, edullisimman lämpötilan ollessa noin 130-140°C. Edullinen reaktioaika on noin 3-6 h ja edullisin reaktioaika 4-5 h.

10 Seuraavassa on esitetty kolme kuvaa ja 50 esimerkkiä keksinnön valaisemiseksi.

Kuva 1 esittää keksinnön mukaisen menetelmän eri vaihtoehtoja rautahydroksisulfaatin (A) ja natriumjarosiitin (B) valmistamiseksi,

15 kuva 2 esittää kaaviokuvan rautahydroksisulfaattiprosessista, ja

kuva 3 esittää kaaviokuvan natriumjarosiitin valmistusprosessista.

20

Kuvassa 2 esitetään lohkopiirros keksinnön erään suoritusmuodon mukaisesta menetelmästä ferrihydroksisulfaatin valmistamiseksi hydrolysoimalla ferrosulfaattia  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Ferrosulfaatti lisätään yhdessä vedyn ja konsentroidun rikkihapon kanssa liuotusyksikköön, josta se siirretään hapetusreaktoriin, jonka paine on 7 bar ja lämpötila 120-130°C. Hapetuksen jälkeen tapahtuu painehydrolyysi lämpötilassa 170°C ja paineessa 7 bar. Hydrolyysiaika on tällöin noin 5-7 h. Sitten tapahtuu hydrolyysissä saostuneen ferrihydroksisulfaatin pesu ja suodatus. Pesuvaiheeseen lisätään pesunestettä ja hyväksi voidaan käyttää esim. painesuodatinta. Saatua tuote varastoidaan ja jäljelle jäävä reaktioneste neutraloidaan kalsiumkarbonaatilla ja sen metalli- ym. epäpuhtaudet saostetaan rikkivedyllä. Neutraloinnin ja rikkityksen vastaavat kipsi- ja sulfidisakat erotetaan ja jäljelle jäänyt vesi palautetaan prosessiin tai johdetaan viemäriin.

Kuva 3 esittää kaaviollisesti menetelmää natriumjarosiitin valmistamiseksi hydrolysoimalla ferrosulfaattia  $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  keksinnön erään sovellutusmuodon mukaisesti. Ferrosulfaatti yhdessä veden, natriumkloridin ja natriumsulfaatin kanssa lisätään liuotusyksikköön, josta se johdetaan hapetusreaktoriin, jonka paine on 7 bar ja lämpötila 120-130°C. Hydrolyysiaika on noin 5 h. Sen jälkeen saostunut natriumjarosiitti pestään ja suodatetaan. Pesunestettä lisätään pesuvaiheeseen ja siinä käytetään esimerkiksi painesuodatinta. Saostettu tuote varastoidaan ja jäljelle jäänyt pesuneste neutraloidaan kalsiumkarbonaatilla ja epäpuhtausmetallit saostetaan rikkivedyllä. Kipsi ja saostuneet sulfidit erotetaan ja jäljelle jäänyt vesi palautetaan prosessiin tai johdetaan viemäriin.

15

Esimerkit 1-16 (ferrihydroksisulfaatin valmistus)

Kokeet suoritettiin 2 l:n emaloidussa autoklaavissa, joka oli varustettu sekoittimella. Autoklaavia voitiin sekä kuumentaa että jäähdyttää ja se oli varustettu painemittarilla.

Esimerkeissä liuos syötettiin autoklaaviin ja autoklaavi suljettiin. Useimmat esimerkit suoritettiin käyttäen polyferrisulfaattia lähtöaineena. Käytettäessä ferrosulfaattia lähtöaineena hapetukseen tarvittava happi lisättiin reaktioastian pohjaan pienten kuplien muodossa. Hapetus suoritettiin lämpötilassa 120-130°C ja hapetuksen jälkeen autoklaavi kuumennettiin haluttuun paineeseen ja lämpötilaan hydrolyysia varten. Reaktioliuoksen lämmitysajat eivät sisälly ilmoitettuihin hapetus- ja hydrolysointiaikoihin.

Kokeen jälkeen sakka erotettiin liuoksesta ja analysoitiin raudan ja rikin selville saamiseksi. Sakka identifioitiin röntgensädediffraktion avulla. Liuoksesta analysoitiin rauta, pH-arvo ja rikkihappo.

Tulokset olivat seuraavat.

Fe-pitoisuuden ja lämpötilan vaikutus

Ferrihydroksisulfaatin valmistus ferrisulfaattiliuosten painehydrolyysin avulla voidaan suorittaa hyvinkin väkevistä liuoksista. Ferrihydroksisulfaatti saostui jopa liuoksista, jotka sisälsivät noin 170 g/l rautaa, mikä ilmenee taulukosta 1.

Taulukko 1

| Esim. Fe<br>g/l | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>(g/l) | pH  | SO <sub>4</sub> /Fe | T(°C) | p<br>bar | t<br>h | Saanto<br>(%) | S<br>(%) | Fe<br>(%) |
|-----------------|-----------------------------------------|-----|---------------------|-------|----------|--------|---------------|----------|-----------|
| 1               | 45                                      | 30  | 1,65                | 157   | 8        | 3      | 0             | -        | -         |
| 2               | 45                                      | 90  | 1,16                | 195   | 14       | 3      | 36            | 21       | 32        |
| 3               | 90                                      | 30  | -                   | 157   | 10       | 3      | 0             | -        | -         |
| 4               | 170                                     | 100 | 1,14                | 1,68  | 150      | 3,5    | 3             | 0        | -         |
| 5               | 170                                     | 100 | 1,14                | 1,68  | 150      | 7,8    | 3             | 0        | -         |
| 6               | 170                                     | 100 | 1,14                | 1,68  | 170      | 6,5    | 3             | 36       | 20        |
| 7               | 170                                     | 100 | 1,14                | 1,68  | 170      | 15     | 3             | 28       | 21        |

Tulosten mukaan painehydrolyysi ei tuota ferrihydroksisulfaattia lämpötiloissa alle 150°C. Paineen lisääskään (esimerkeissä 4 ja 5) ei auta, mikäli lämpötila on liian alhainen, eikä paranna tulosta silloinkaan, kun lämpötila on oikealla alueella (esimerkit 6 ja 7). Saatu lopputuote oli ferrihydroksisulfaattia, mikä vahvistettiin kemiallisen analyysin ja röntgensädediffraktion avulla.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:n vaikutus

Rikkihapon lisääksen vaikutus sakan saantoon ja tuotteen koostumukseen on esitetty taulukossa 2. Kokeet suoritettiin käyttämällä hydrolyysin lähtöaineena polyferrisulfaattia, jonka suhde SO<sub>4</sub>/Fe oli 1,34.

Taulukko 2

| Esim. | Fe<br>g/l | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>(g/l) | pH   | SO <sub>4</sub> /Fe | T(°C) | p<br>(bar) | t<br>(h) | Saanto<br>(%) | S<br>(%) | Fe<br>(%) |
|-------|-----------|-----------------------------------------|------|---------------------|-------|------------|----------|---------------|----------|-----------|
| 8     | 170       | 100                                     | 1,14 | 1,68                | 170   | 6,5        | 3        | 36            | 20       | 31        |
| 9     | 172       | 60                                      | 1,34 | 1,55                | 170   | 5,8        | 3        | 56            | 21       | 31        |
| 10    | 179       | 20                                      | 1,62 | 1,42                | 170   | 6,7        | 3        | 44            | 20       | 32        |
| 11    | 182       | 0                                       | 1,75 | 1,34                | 170   | 7,0        | 3        | 45            | 20       | 32        |

Rikkihapon lisäysmäärän vähentäminen ei vaikuta sakan saantoon tai tuotteen laatuun. Tulosten pieni hajonta johtunee kokeiden käytännön ongelmista. Röntgensädediffraktion mukaan saadut tuotteet olivat  $2\text{FeSO}_4(\text{OH})$  tai  $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tai niiden seos. Siten liuoksen korkea raudan ja sulfaatin pitoisuus estää hematitiin muodostumisen ja korkea käyttölämpötila estää jarosiitin muodostumisen.

Syntyvä rikkihappomäärä (ainakin n. 0,5 mol/mol tuotetta) on neutraloitava erotettaessa emäliuos prosessista. Hydrolyysi-reaktiossa syntyvä rikkihappo on esitetty reaktioajan funktiona kuvassa 2. Kuvassa esitetään hydrolyysiliuoksen lopullinen pH-arvo hydrolyysiajan funktiona. Rautapitoisuus oli 180 g/l, lämpötila 170°C, paine oli 7 bar eikä rikkihappoa lisätty ferrisulfaattiin ennen hydrolysointia. Kuvassa reaktioajan pidentäminen lisäsi ferrihydroksisulfaattisaantoa, jolloin liuokseen vapautui enemmän rikkihappoa. Tämä näkyy pH-arvon alenemisena hydrolyysiajan funktiona.

### Reaktioajan vaikutus

Reaktioajan pidentäminen lisäsi painehydrolyysissä syntyvän sakan määrää, mikä ilmenee taulukosta 3. Korkeaan saantoon (94 %) päästään myös korottamalla lämpötilaa (esimerkki 16). Taulukossa 3 esitetään reaktioajan ja reaktiolämpötilan vaikutus ferrihydroksisulfaatin saantoon. Kokeissa ei ferrisulfaattilähtöaineeseen lisätty rikkihappoa.

Taulukko 3

|    | Esim. | Fe<br>(g/l) | pH   | SO <sub>4</sub> /Fe | T(°C) | p<br>(bar) | t<br>(h) | Saanto<br>(%) | S<br>(%) | Fe<br>(%) |
|----|-------|-------------|------|---------------------|-------|------------|----------|---------------|----------|-----------|
| 5  | 12    | 182         | 1,75 | 1,34                | 170   | 7,0        | 1        | 18            | 15       | 34        |
|    | 13    | 182         | 1,75 | 1,34                | 170   | 7,0        | 3        | 44            | 20       | 32        |
| 10 | 14    | 182         | 1,75 | 1,34                | 170   | 7,0        | 5        | 86            | 19       | 32        |
|    | 15    | 182         | 1,75 | 1,34                | 170   | 7,0        | 7        | 94            | 19       | 31        |
| 15 | 16    | 182         | 1,75 | 1,34                | 180   | 9,0        | 5        | 94            | 19       | 32        |

Ferriraudan runsaaseen talteenottoon päästään pidentämällä reaktioaikaa. Toisena vaihtoehtona on lämpötilan korottaminen. Lyhyillä reaktioajoilla reaktio ei pääse tasapainoon, mikä ilmenee tuotteen kemiallisesta analyysistä. Yhden tunnin ajo ei johda puhtaaseen ferrihydroksisulfaattiin, mikä on pääteltävissä sakan alhaisesta rikkipitoisuudesta.

#### 25 Tuotteen ominaisuudet

Keksinnön mukaisella menetelmällä saadulla ferrihydroksisulfaatilla oli erittäin alhaiset pitoisuudet raskasmetalleja. Kemiallisen analyysin mukaan metallit jäävät oleellisesti emäliuokseen, mikä ilmenee taulukosta 4. Lähtöliuoksen paino oli kyseisessä kokeessa 1490 g ja hydrolyysin jälkeen saatiin 470 g sakkaa ja 748 g suodatetta. Sakan saanto oli 86 %.

Taulukko 4

|    |         |            |            |
|----|---------|------------|------------|
| 5  | Yhdiste | Suodate    | Sakka      |
|    | Pb      | <0,0009 %  | <0,002 %   |
|    | Cd      | 0,000005 % | <0,00001 % |
| 10 | Cu      | 0,00029 %  | <0,0007 %  |
|    | Cr      | 0,00092 %  | <0,002 %   |
|    | Co      | 0,0076 %   | 0,0022 %   |
| 15 | Ni      | 0,0054 %   | <0,002 %   |
|    | Zn      | 0,030 %    | 0,0053 %   |

20

Monen sakasta analysoidun aineen pitoisuus alitti analyyttiläisen menetelmän havaintorajat (liekki-AAS). Sakassa on vain noin 13 % alkuperäisestä kobolttimäärästä ja vain noin 8 % alkuperäisestä sinkkimäärästä. Kun sakka liuotetaan ja siitä valmistetaan 12 % rautaliuos, nesteen metallipitoisuus laimenee 1/3:aan.

Saatu tuote oli liukoinen rikkihappoon, mutta liuotus oli aikaavievä. Ensimmäisissä kokeissa saavutettiin 11,4 % rautaa sisältävä liuos. Sakka on myös liukoinen suolahappoon, jolloin saavutetaan 15-%:inen Fe-liuos. Liuoksen pH oli 1,43, joka on lähellä kaupallisten ferriflokkulointiaineiden pH-arvoa 1,42. 15-%:isen liuoksen vapaahappopitoisuus oli 2.

#### Esimerkit 17-32 (natriumjarosiitin valmistus)

Ensimmäiset kokeet tehtiin 40 l:n emaloidussa sekoittimella varustetussa autoklaavissa. Autoklaavia voitiin sekä kuumentaa että jäähdyttää ja se oli varustettu painemittarilla.

Toiset kokeet tehtiin kolmessa 8000 l:n emaloidussa reaktorissa, jotka oli kytketty toisiinsa jatkuvan reaktiolinjan

aikaansaamiseksi. Reaktoreita voitiin kuumentaa ja niissä oli paineanturi.

5 Ensimmäisissä kokeissa liuos syötettiin autoklaaviin ja autoklaavi suljettiin. Kun ferrosulfaattia käytettiin lähtöaineena, tarpeellinen happi syötettiin pieninä kuplina. Hapetus suoritettiin lämpötilassa 120-130°C ja hapetuksen jälkeen autoklaavi kuumentettiin haluttuun paineeseen ja lämpötilaan hydrolyysiä varten. Annetut hydrolyysi- ja hapetus-  
10 ajat eivät sisällä niitä aikoja, jotka kuluivat rektioliuoksen kuumentamiseen.

Kokeen jälkeen sakka erotettiin liuoksesta ja rauta ja epäpuhtaudet analysoitiin. Sakka tunnistettiin röntgendiffraktiolla. Saatiin seuraavat tulokset.  
15

Edellä mainitut epäpuhtaudet ovat kadmium, kromi, koboltti, kupari, lyijy, mangaani, nikkeli, vanadiini ja sinkki.

20 Toisissa kokeissa liuos syötettiin jatkuvasti reaktorilinjaan. Useimmat kokeet tehtiin käyttämällä erilaista suolahappo- ja rikkihappopohjaista peittausliuosseosta. Kokeita tehtiin myös käyttämällä ferrosulfaattia lähtöaineena. Kuten ensimmäisissä kokeissa näissäkin happi syötettiin pieninä  
25 kuplina.

Hapetus suoritettiin 120-130°C lämpötilassa ja hapetuksen jälkeen autoklaavi kuumentettiin haluttuun paineeseen ja lämpötilaan hydrolyysiä varten. Annetut hapetus- ja hydro-  
30 lyysiajat eivät sisällä niitä aikoja, jotka kuluvat rektioliuoksen lämmittämiseen.

35 Kokeiden jälkeen sakka erotettiin liuoksesta ja siitä analysoitiin rauta ja epäpuhtaudet. Sakka tunnistettiin käyttäen röntgendiffraktiota. Liuoksesta analysoitiin rauta, pH ja epäpuhtaudet. Tulokset on esitetty seuraavassa.

Lämpötilan vaikutus

Lämpötila on tärkeä parametri. Taulukossa on esitetty kokeiden 17-22 tulokset, joissa lämpötila vaihteli 80-140°C.

## 5 Taulukko 1. Kokeiden 17-22 tulokset

10

| Koe | Fe  | lähtö-pH | T °C | t h | Saanto % | loppu-pH | Na-suo-la                       |
|-----|-----|----------|------|-----|----------|----------|---------------------------------|
| 17  | 7,0 | 2,48     | 100  | 5   | 78       | 0,50     | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| 18  | 7,0 | 2,48     | 120  | 5   | 90       | 0,22     | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| 19  | 7,0 | 2,48     | 140  | 5   | 96       | 0,10     | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| 20  | 7,3 | 2,45     | 80   | 3   | 82       | 1,24     | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
| 21  | 7,4 | 2,40     | 100  | 3   | 94       | 1,07     | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
| 22  | 7,4 | 2,40     | 120  | 3   | 96       | 1,03     | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |

15

Tulosten mukaan hydrolyysillä ei natriumjarosiitin saantoa saada yli 90 % ennen kuin lämpötila on 100°C. Paras saanto saatiin lämpötila-alueella 120-140°C. Saanto oli parempi käytettäessä natriumkarbonaattia natriumsulfaatin sijasta mutta pH oli korkeampi käytettäessä natriumkarbonaattia.

20

Na/Fe-suhteen vaikutus

Na/Fe-suhteen vaikutus tuotteen saantoon on esitetty taulukossa 2. Kokeet suoritettiin käyttämällä ferrosulfaattia ja happea hydrolyysin lähtöaineina.

25

## Taulukko 2. Kokeiden 23-28 tulokset

30

| Koe | Fe:Na | T °C | t h | loppu-pH | Saanto % | Na-suo-la                       |
|-----|-------|------|-----|----------|----------|---------------------------------|
| 23  | 3:1,5 | 110  | 3   | 0,24     | 68       | NaCl                            |
| 24  | 3:2,0 | 110  | 3   | 0,02     | 71       | NaCl                            |
| 25  | 3:1,5 | 110  | 5   | 0,20     | 84       | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| 26  | 3:2,0 | 110  | 5   | 0,34     | 90       | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| 27  | 3:1,5 | 110  | 4   | 0,58     | 88       | NaOH                            |
| 28  | 3:2,0 | 110  | 4   | 0,70     | 92       | NaOH                            |

35

Paras saanto saatiin rauta/natrium-suhteella 3:2,0. Tämä efekti näkyi kaikilla natriumsuoloilla.

#### Eri natriumsuolojen vaikutus

- 5 Taulukossa 3 on esitetty eri natriumsuolojen vaikutus tuotteen saantoon. Kokeet suoritettiin käyttäen ferrosulfaattia ja happea hydrolyysin lähtöaineina.

Taulukko 3

10

| Koe | Fe:Na | T<br>°C | t<br>h | loppu-<br>pH | Saan-<br>to % | Na-suo-<br>la                   |
|-----|-------|---------|--------|--------------|---------------|---------------------------------|
| 29  | 3:2   | 110     | 5      | 0,09         | 75            | NaCl                            |
| 30  | 3:2   | 110     | 5      | 0,35         | 89            | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| 31  | 3:2   | 110     | 5      | 0,7          | 92            | NaOH                            |
| 32  | 3:2   | 110     | 5      | 1,0          | 95            | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |

15

Paras saanto saatiin kun käytettiin natriumkarbonaattia. Natriumkarbonaattia ja natriumhydroksidia käytettäessä saatiin korkeimmat pH:t. Tämä on luonnollisesti seurausta näiden emästen sisältämästä hydroksidista.

20

Natriumsulfaattia käyttämällä saatiin parempi saanto kuin natriumkloridia käyttämällä. Tämä selittyy sillä, että natriumsulfaattia käytettäessä sulfaattipitoisuus on suurempi. Tätä vaikutusta tutkittiin seuraavissa kokeissa.

25

#### Sulfaattipitoisuuden vaikutus

Sulfaattipitoisuuden vaikutus tuotteen saantoon on esitetty taulukossa 4. Nämä kokeet suoritettiin käyttämällä ferrosulfaattia, ferrokloridia ja happea hydrolyysin lähtöaineina.

30

Taulukko 4. Kokeiden 33-35 tulokset

35

| Koe | SO <sub>4</sub> :Fe | T<br>°C | t<br>h | Saan-<br>to % |
|-----|---------------------|---------|--------|---------------|
| 33  | 4:3                 | 110     | 5      | 91            |
| 34  | 3:3                 | 110     | 5      | 75            |
| 35  | 2:3                 | 110     | 5      | 58            |

Korkein saanto saatiin  $\text{SO}_4\text{:Fe}$ -suhteella 4:3. Tämä osoittaa sulfaattipitoisuuden tärkeyden.

#### Lämpötilan vaikutus hydrolyysiin

- 5 Lämpötilan vaikutus hydrolyysiin on kuvattu taulukossa 5.

Taulukko 5. Kokeiden 36-41 tulokset

|    | Koe | T<br>°C | t<br>h | OH/Fe |
|----|-----|---------|--------|-------|
| 10 | 36  | 100     | 5      | 0,56  |
|    | 37  | 110     | 4      | 0,58  |
|    | 38  | 110     | 5      | 0,68  |
|    | 39  | 110     | 6      | 0,88  |
|    | 40  | 120     | 5      | 0,80  |
| 15 | 41  | 140     | 5      | 0,92  |

OH/Fe-suhde kasvaa korkeissa lämpötiloissa. Kun lämpötila kasvaa 100°C:sta 140°C:een, OH/Fe-suhde kasvaa 64 %:lla arvosta 0,56 arvoon 0,92.

20

Kaikkein edullisimmat OH/Fe-suhteen arvot ovat välillä 0,80 ja 1,0. Näin korkea OH/Fe-suhde antaa hyvin alhaisen loppupH:n. Natriumjarosiitin ja sellaisen liuoksen, jonka pH on hyvin alhainen, muodostama seos antaa hyvin alhaisen epäpuhtaustason natriumjarosiittituotteeseen.

25

#### Reaktioajan vaikutus

Reaktioajan piteneminen lisäsi sakan määrää, mikä näkyy selvästi taulukossa 6.

30

...

...

Taulukko 6. Kokeiden 42-45 tulokset

| Koe | Saanto % |    |    |    |    | T<br>°C | Fe:Na |
|-----|----------|----|----|----|----|---------|-------|
|     | 1h       | 2h | 3h | 4h | 5h |         |       |
| 42  | 60       | 71 | 77 | 79 | 84 | 110     | 3:1,5 |
| 43  | 43       | 79 | 83 | 87 | 94 | 110     | 3:2   |
| 44  | 31       | 68 | 82 | 85 | 87 | 110     | 3:2   |
| 45  | 55       | 85 | 90 | 92 | 92 | 110     | 3:2   |

Taulukko 6 osoittaa reaktioajan vaikutuksen natriumjarosiitin saantoon. Korkea natriumjarosiitin saanto saadaan pidentämällä reaktioaikaa.

#### Tuotteen ominaisuudet

Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettu natriumjarosiitti sisälsi hyvin vähän raskasmetalleja. Kemiallisen analyysin perusteella metallit oleellisesti pysyvät emäliuoksessa, kuten voidaan nähdä taulukosta 7, jossa on metallien jakautuminen.

Taulukko 7. Raskasmetallien jakautuminen

| Koe |          | Pb   | Co   | Cr   | Cu  | Mg   | Mn  | Ni   | V   | Zn  |
|-----|----------|------|------|------|-----|------|-----|------|-----|-----|
| 46  | emäliuos | 0%   | 100% | 95%  | 39% | 99%  | 99% | 100% | 48% | 99% |
|     | tuote    | 100% | 0%   | 5%   | 61% | 1%   | 1%  | 0%   | 52% | 1%  |
| 47  | emäliuos | 34%  | 100% | 96%  | 45% | 99%  | 99% | 100% | 34% | 99% |
|     | tuote    | 66%  | 0%   | 4%   | 55% | 1%   | 1%  | 0%   | 66% | 1%  |
| 48  | emäliuos | 100% | 100% | 40%  | 97% | 100% | 99% | 100% | 32% | 97% |
|     | tuote    | 0%   | 0%   | 60%  | 3%  | 0%   | 1%  | 0%   | 68% | 3%  |
| 49  | emäliuos | 100% | 100% | 100% | 50% | 99%  | 99% | 100% | 40% | 98% |
|     | tuote    | 0%   | 0%   | 0%   | 50% | 1%   | 1%  | 0%   | 60% | 2%  |
| 50  | emäliuos | 100% | 100% | 100% | 33% | 99%  | 99% | 100% | 41% | 96% |
|     | tuote    | 0%   | 0%   | 0%   | 67% | 1%   | 1%  | 0%   | 59% | 4%  |

- 15 Koboltti, magnesium, magnaani, nikkeli ja sinkki voidaan erottaa raudasta. Emäliuokseen jää 96-100 % näistä metalleista. Lyijy, kromi ja kupari ovat herkempiä kemiallisten olosuhteiden muutoksille. Tämä asettaa rajoituksia näiden raskasmetallien määrille silloin kun niitä erotetaan raudasta. Vanadiinista 32-48 % jää emäliuokseen.

### Valmistus ferrosulfaatista

- Ferrosulfaattia voidaan käyttää lähtöaineena natriumjarosiitin valmistuksessa. Keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan hyvin puhdasta rautayhdistettä, jossa raskasmetallien pitoisuus on alhainen. Taulukossa 8 on esitetty raskasmetallipitoisuudet lähtöaineessa ja tuotteessa ja taulukossa 9 on ilmoitettu samat pitoisuudet yhtä kg rautaa kohden.

Taulukko 8. Raskasmetallien pitoisuudet (ppm) lähtöaineena olevassa ferrosulfaatissa ja tuotteena olevassa natriumjarosiitissa

|   |                   |     |    |    |    |    |      |     |    |   |     |
|---|-------------------|-----|----|----|----|----|------|-----|----|---|-----|
| 5 |                   | Fe  | Pb | Co | Cr | Cu | Mg   | Mn  | Ni | V | Zn  |
|   | Ferrosulfaatti    | 18% | 1  | 25 | 21 | 2  | 4030 | 543 | 39 | 9 | 146 |
|   | Natriumjarosiitti | 35% | <1 | <1 | <1 | 1  | 33   | 4   | <1 | 8 | 7   |

Taulukko 9. Raskasmetallipitoisuudet (ppm) / kg rautaa

|    |                   |    |     |     |    |       |      |     |    |     |
|----|-------------------|----|-----|-----|----|-------|------|-----|----|-----|
| 15 |                   | Pb | Co  | Cr  | Cu | Mg    | Mn   | Ni  | V  | Zn  |
|    | Ferrosulfaatti    | 6  | 139 | 117 | 11 | 22389 | 3017 | 217 | 50 | 811 |
| 20 | Natriumjarosiitti | <3 | <3  | <3  | 3  | 94    | 11   | <3  | 23 | 20  |

Natriumjarosiitti on siten raskasmetallien suhteen huomattavasti parempi vesikemikaalin raaka-aine kuin ferrosulfaatti. Suhteelliset raskasmetallipitoisuudet natriumjarosiitissa ovat hyvin alhaiset.

Natriumjarosiitin koostumus

Keksinnön mukaisen menetelmän tuote on natriumjarosiitti, jonka rakennekaava on seuraava  $\text{NaFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ . Kokeissa on ilmennyt, että rakennekaava vaihtelee ja voi poiketa em.

- 5 kaavasta. Tuote on hydroniumjarosiitin  $((\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2)$  ja natriumjarosiitin  $(\text{NaFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2)$  seos, jolloin keskimääräinen koostumus on  $\text{Na}_{0,8}(\text{H}_3\text{O})_{0,2}\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ . Tämä seos vaihtelee seuraavissa rajoissa:  $\text{Na}_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4}\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NaFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ .

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sulfaatti- ja hydroksidipitoisen ferriyhdisteen valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että se käsittää seuraavat toimenpiteet:

5

a) aikaansaadaan happamaan vesiliuokseen liukoinen sulfaattiin ja/tai kloridiin perustuva ferrisuola

a<sub>1</sub>) ottamalla talteen teollisuusprosessin tuotteena syntyvä, happamaan vesiliuokseen liukoinen sulfaattiin ja/tai kloridiin perustuva ferrisuola,

10

a<sub>2</sub>) hapettamalla ferrosulfaatti  $\text{FeSO}_4$  rikkihappoliuoksessa,

a<sub>3</sub>) sulfatoimalla ferrihydroksidi  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  rikkihapolla,

a<sub>4</sub>) kloorisulfatoimalla ferrihydroksidi  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  rikkihapolla ja suolahapolla,

15

a<sub>5</sub>) klooraamalla ferrihydroksidi  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  suolahapolla, tai

a<sub>6</sub>) hapettamalla ferrokloridi  $\text{FeCl}_2$  suolahappoliuoksessa, ja

20

b) aikaansaadaan sulfaattiin ja/tai kloridiin perustuvan ferrisuolan hapan vesiliuos,

c) pidetään hapan vesiliuos 2-12 h lämpötilassa 60-220°C sulfaatti-ionien läsnäollessa mainitun sulfaatti- ja hydroksidipitoisen ferriyhdisteen sakan aikaansaamiseksi hydrolysoimalla, ja

25

d) erotetaan sulfaatti- ja hydroksidipitoinen ferriyhdiste puhtaana ja kiinteänä happamasta vesiliuoksesta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sulfaattiin ja/tai kloridiin perustuva ferrisuola aikaansaadaan kohdassa a) hapettamalla ferrosulfaatti  $\text{FeSO}_4$  ja/tai ferrokloridi  $\text{FeCl}_2$ .

30

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ferrosulfaatti  $\text{FeSO}_4$  hapetetaan kohdassa a<sub>2</sub>) rikkihapon ja hapettimen kanssa saattamalla ne vesiliuoksessa kosketukseen keskenään lämpötilassa 80-160°C ja paineessa 3-

35

10 bar, edullisesti lämpötilassa 120-130°C ja paineessa 5-7 bar, jolloin syntyy ferrisulfaattia  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kohdassa a<sub>2</sub>) käytetään sellaisia määriä rikkihappoa ja ferrosulfaattia  $\text{FeSO}_4$ , että moolisuhde  $\text{SO}_4/\text{Fe(II)}$  on 1,10-1,50.

5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kohtien a)-c) toimenpiteet suoritetaan oleellisesti yhtäaikaaisesti.

6. Patenttivaatimuksen 2 tai 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kohdan a) hapetus ja kohdan c) hydrolyysi yhdistetään saattamalla ferrosulfaatti tai ferrosulfaatti ja ferrokloridi reagoimaan veden ja hapettimen kanssa 2-12 h lämpötilassa 60-220°C.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 2-6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ferrosulfaatti tai ferrokloridi tuodaan vastaavasti kohtaan a<sub>2</sub>) tai a<sub>6</sub>) rikkihappo- tai suolahappopohjaisen peittausliuoksen muodossa.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 2-7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hapettimena käytetään kohdassa a<sub>2</sub>) tai a<sub>6</sub>) happea, typpihappoa, klooria, vetyperoksidia, natriumklooraattia ja/tai ilmaa, edullisesti happea.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sulfaattiin ja/tai kloridiin perustuva ferrisuola aikaansaadaan kohdissa a<sub>3</sub>)-a<sub>5</sub>) reagoittamalla ferrihydroksidi rikkihapon ja/tai suolahapon kanssa.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ferrihydroksidi reagoitetaan kohdassa a<sub>4</sub>) rikkihapon ja/tai suolahapon kanssa saattamalla ne kosketukseen vesiliuoksessa lämpötilassa 40-140°C, edullisesti lämpötilassa 60-100°C.

11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kohdassa b) säädetään happaman vesiliuoksen moolisuhteeksi  $\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$  arvo, joka on suuruusluokkaa 0,6-1,7.

5

12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kohdan b) happaman vesiliuoksen sulfaattipitoisuus säädetään lisäämällä magnesiumsulfaattia ja/tai natriumsulfaattia.

10

13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kohdassa b) lisätään sellainen määrä magnesiumsulfaattia ja/tai natriumsulfaattia, että oleellinen osa kloridiin perustuvasta ferrisuolasta kohdan c) hydrolyysissä muuttuu sulfaattiin ja hydroksidiin perustuvaksi ferriyhdisteeksi.

15

14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheen b) happaman vesiliuoksen pH:ksi säädetään 1,14-2,00, edullisesti 1,70-1,80, ja pidetään edullisesti siinä kohdan c) koko toimenpiteen ajan.

20

15. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kohdassa c) kuumennetaan 3-8 h.

25

16. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kohdassa c) kuumennetaan paineessa 3-15 bar, edullisesti paineessa 5-10 bar.

30

17. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kohtien a)-c) toimenpiteet suoritetaan ilman alkalimetallia, jolloin kohdasta d) saadaan talteen puhdasta ja kiinteää ferrihydroksisulfaattia.

35

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kohdassa b) moolisuhde  $\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$  on 1,34-1,50, edullisesti 1,34-1,40.

40

19. Patenttivaatimuksen 17 tai 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että pidetään kohdassa c) hapan vesiliuos lämpötilassa 170-200°C, edullisesti lämpötilassa 170-180°C.

5 20. Jonkin patenttivaatimuksista 17-19 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kohdan b) happaman vesiliuoksen rautapitoisuus säädetään arvoon 30-200 g/l, edullisesti arvoon 100-200 g/l.

10 21. Jonkin patenttivaatimuksista 1-15 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että aikaansaadaan kohdassa b) hapan vesiliuos, joka sulfaatti-, ferri- ja mahdollisesti kloridi-ionien lisäksi käsittää vesiliukoista natriumyhdistettä, jolloin kohdassa c) syntyy puhdasta ja kiinteää sulfaattiin ja  
15 hydroksidiin perustuvaa ferriyhdistettä, joka on natriumjarsiittia.

22. Patenttivaatimuksen 21 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kohdassa b) hapan vesiliuos neutraloidaan osittain  
20 emäksellä ennen kohdan c) kuumennusta.

23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kohdassa b) neutraloidaan osittain emäksellä, joka on natriumhydroksidi tai natriumkarbonaatti.

25

24. Jonkin patenttivaatimuksista 21-23 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kohtien a) ja b) toimenpiteet yhdistetään aikaansaamalla sulfaattiin ja/tai kloridiin perustuva ferrisuola in situ natriumsuolan happamassa vesiliuoksessa.

30

25. Jonkin patenttivaatimuksista 21-24 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kohdan b) hapan vesiliuos aikaansaadaan liuottamalla veteen natriumyhdistettä, joka on valittu seuraavista: natriumkloridi, natriumhydroksidi, natriumsulfaatti ja natriumkarbonaatti.

35

30

26. Jonkin patenttivaatimuksista 21-25 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kohdassa b) happaman vesiliuoksen moo-

lisuhteeksi  $\text{Na/Fe(III)}$  säädetään arvo, joka on suuruusluokkaa 0,3-1,0.

27. Jonkin patenttivaatimuksista 21-26 mukainen menetelmä,  
5 **tunnettu** siitä, että kohdassa b) happaman vesiliuoksen moolisuhteeksi  $\text{OH/Fe(III)}$  säädetään emäksen avulla arvo, joka on suuruusluokkaa 0,8-1,3.

28. Jonkin patenttivaatimuksista 21-27 mukainen menetelmä,  
10 **tunnettu** siitä, että kohdassa b) happaman vesiliuoksen rautapitoisuudeksi säädetään 10-130 g/l, edullisesti 50-100 g/l ja edullisimmin 60-90 g/l, laskettuna puhtaana rautana.

29. Jonkin patenttivaatimuksista 21-28 mukainen menetelmä,  
15 **tunnettu** siitä, että kohdassa c) suoritetaan kuuminen lämpötilaan 100-140°C, edullisesti lämpötilaan 130-140°C.

#### Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en sulfat- och hydroxidhaltig ferriförening, **kännetecknat** av att det innefattar  
20 följande åtgärder:

- a) ett i sur vattenlösning lösligt sulfat- och/eller kloridbaserat ferrisalt åstadkommes genom att
  - 25 a<sub>1</sub>) tillvarataga ett som produkt av en industriprocess alstrat, i sur vattenlösning lösligt sulfat- och/eller kloridbaserat ferrisalt,
  - a<sub>2</sub>) oxidera ferrosulfat  $\text{FeSO}_4$  i svavelsyralösning,
  - a<sub>3</sub>) sulfatisera ferrihydroxid  $\text{Fe(OH)}_3$  med svavelsyra,
  - 30 a<sub>4</sub>) klorsulfatisera ferrihydroxid  $\text{Fe(OH)}_3$  med svavelsyra och saltsyra,
  - a<sub>5</sub>) klorera ferrihydroxid  $\text{Fe(OH)}_3$  med saltsyra, eller
  - a<sub>6</sub>) oxidera ferroklorid  $\text{FeCl}_2$  i saltsyralösning, och
- b) en sur vattenlösning av det sulfat- och/eller kloridbaserade ferrisaltet åstadkommes,  
35
- c) den sura vattenlösningen hålles 2-12 h vid temperaturen 60-220°C, i närvaro av sulfatjoner, för att åstadkomma

en fällning av nämnda sulfat- och hydroxidhaltiga ferriförening genom hydrolys och

- d) den sulfat- och hydroxidhaltiga ferriföreningen separeras i ren och fast form ur den sura vattenlösningen.

5

2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att det sulfat- och/eller kloridbaserade ferrisaltet åstadkommes i punkt a) genom oxidation av ferrosulfat  $\text{FeSO}_4$  och/eller ferroklorid  $\text{FeCl}_2$ .

10

3. Förfarande enligt patentkrav 2, **kännetecknat** av att ferrosulfatet  $\text{FeSO}_4$  i a<sub>2</sub>) oxideras med svavelsyra och ett oxidationsmedel genom att i vattenlösning bringa dem i kontakt vid temperaturen 80-160°C och trycket 3-10 bar, företrädesvis vid temperaturen 120-130°C och trycket 5-7 bar, varvid ferrisulfat  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  bildas.

15

4. Förfarande enligt patentkrav 3, **kännetecknat** av att det i punkt a<sub>2</sub>) användes sådana mängder svavelsyra och ferrosulfat  $\text{FeSO}_4$ , att molförhållandet  $\text{SO}_4/\text{Fe(II)}$  är 1,10-1,50.

20

5. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat** av att åtgärderna i punkter a)-c) genomföres väsentligen samtidigt.

25

6. Förfarande enligt patentkrav 2 eller 5, **kännetecknat** av att punktens a) oxidation och punktens c) hydrolys kombineras genom att omsätta ferrosulfatet eller ferrosulfatet och ferrokloriden med vatten och ett oxidationsmedel 2-12 h vid temperaturen 60-220°C.

30

7. Förfarande enligt något av patentkraven 2-6, **kännetecknat** av att ferrosulfatet eller ferrokloriden tillföres respektive punkter a<sub>2</sub>) eller a<sub>6</sub>) i form av en svavelsyra- eller saltsyrabaserad betningslösning.

35

8. Förfarande enligt något av patentkraven 2-7, **kännetecknat** av att det i punkt a<sub>2</sub>) eller a<sub>6</sub>) använda oxidationsmedlet

är syre, salpetersyra, klor, väteperoxid, natriumklorat och/eller luft, företrädesvis syre.

5 9. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att det sulfat- och/eller kloridbaserade ferrisaltet i punkt a<sub>3</sub>)-a<sub>5</sub>) åstadkommes genom att omsätta ferrihydroxid med svavelsyra och/eller saltsyra.

10 10. Förfarande enligt patentkrav 9, **kännetecknat** av att ferrihydroxiden i punkt a<sub>4</sub>) omsättes med svavelsyran och/eller saltsyran genom att bringa dem i kontakt i en vattenlösning vid temperaturen 40-140°C, företrädesvis vid temperaturen 60-100°C.

15 11. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att molförhållandet SO<sub>4</sub>/Fe(III) hos den sura vattenlösning i punkt b) regleras till ett värde, som har storleksordningen 0,6-1,7.

20 12. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att sulfathalten hos den sura vattenlösningen i punkt b) regleras genom tillsats av magnesiumsulfat och/eller natriumsulfat.

25 13. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att det i punkt b) tillsättes en sådan mängd magnesiumsulfat och/eller natriumsulfat, att en väsentlig del av det kloridbaserade ferrisaltet i punktens c) hydrolys bildar en sulfat- och hydroxidbaserad ferriförening.

30 14. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att pH-värdet hos den sura vattenlösningen i punkt b) regleras till 1,14-2,0, företrädesvis 1,70-1,80, och företrädesvis hålles där under punktens c) hela åtgärd.

35 15. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att punktens c) upphettning räcker 3-8 h.

16. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att upphettningen i punkt c) sker vid trycket 3-15 bar, företrädesvis 5-10 bar.

5 17. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av att åtgärderna i punkter a)-c) utföres utan alkalimetall, varvid punkt d) ger rent och fast ferrihydr-oxisulfat.

10 18. Förfarande enligt patentkrav 17, **kännetecknat** av att molförhållandet  $\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$  är 1,34-1,50, företrädesvis 1,34-1,40.

15 19. Förfarande enligt patentkrav 17 eller 18, **kännetecknat** av att den sura vattenlösningen i punkt c) hålles vid temperaturen 170-200°C, företrädesvis vid temperaturen 170-180°C.

20 20. Förfarande enligt något av patentkrav 17-19, **kännetecknat** av att den sura vattenlösningens järnhalt i punkt b) regleras till värdet 30-200 g/l, företrädesvis till värdet 100-200 g/l.

25 21. Förfarande enligt något av patentkrav 1-15, **kännetecknat** av att det i punkt b) åstadkommes en sur vattenlösning, som förutom sulfat-, ferri- och eventuellt kloridjoner innehåller en vattenlöslig natriumförening, varvid i punkt c) bildas en ren och fast sulfat- och hydroxidbaserad ferriförening, som är natriumjarosit.

30 22. Förfarande enligt patentkrav 21, **kännetecknat** av att den sura vattenlösningen i punkt b) neutraliseras partiellt före upphettningen i punkt c).

35 23. Förfarande enligt patentkrav 22, **kännetecknat** av att punktens b) partiella neutralisation sker med en bas, som är natriumhydroxid eller natriumkarbonat.

24. Förfarande enligt något av patentkrav 21-23, **känne-  
tecknat** av att åtgärderna i punkter a) och b) kombineras  
genom att åstadkomma det sulfat- och/eller kloridbaserade  
ferrisaltet in situ i en sur vattenlösning av natriumsaltet.

5

25. Förfarande enligt något av patentkrav 21-24, **känne-  
tecknat** av att den sura vattenlösningen i punkt b) åstadkom-  
mes genom att i vatten lösa en natriumförening, som valts  
bland följande: natriumklorid, natriumhydroxid, natriumsul-  
fat och natriumkarbonat.

10

26. Förfarande enligt något av patentkrav 21-25, **känne-  
tecknat** av att molförhållandet Na/Fe(III) i punktens b) sura  
vattenlösning regleras till ett värde i storleksordningen  
0,3-1,0.

15

27. Förfarande enligt något av patentkrav 21-26, **känne-  
tecknat** av att molförhållandet OH/Fe(III) i punktens b) sura  
vattenlösning regleras medelst bas till ett värde av stor-  
leksordningen 0,8-1,3.

20

28. Förfarande enligt något av patentkrav 21-27, **känne-  
tecknat** av att den sura vattenlösningens järnhalt i punkt b)  
regleras till 10-130 g/l, företrädesvis 50-100 g/l och helst  
60-90 g/l, räknat som rent järn.

25

29. Förfarande enligt något av patentkrav 21-28, **känne-  
tecknat** av att upphettningen i punkt c) utföres till tempe-  
raturen 100-140°C, företrädesvis till temperaturen 130-  
140°C.

30

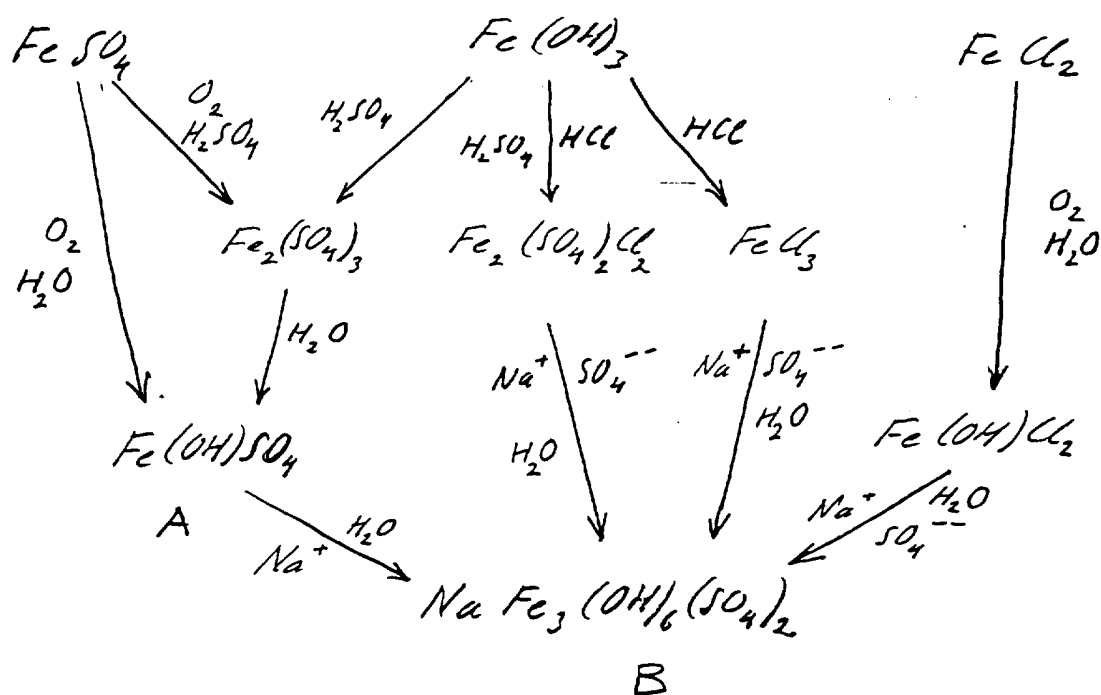


FIG 1

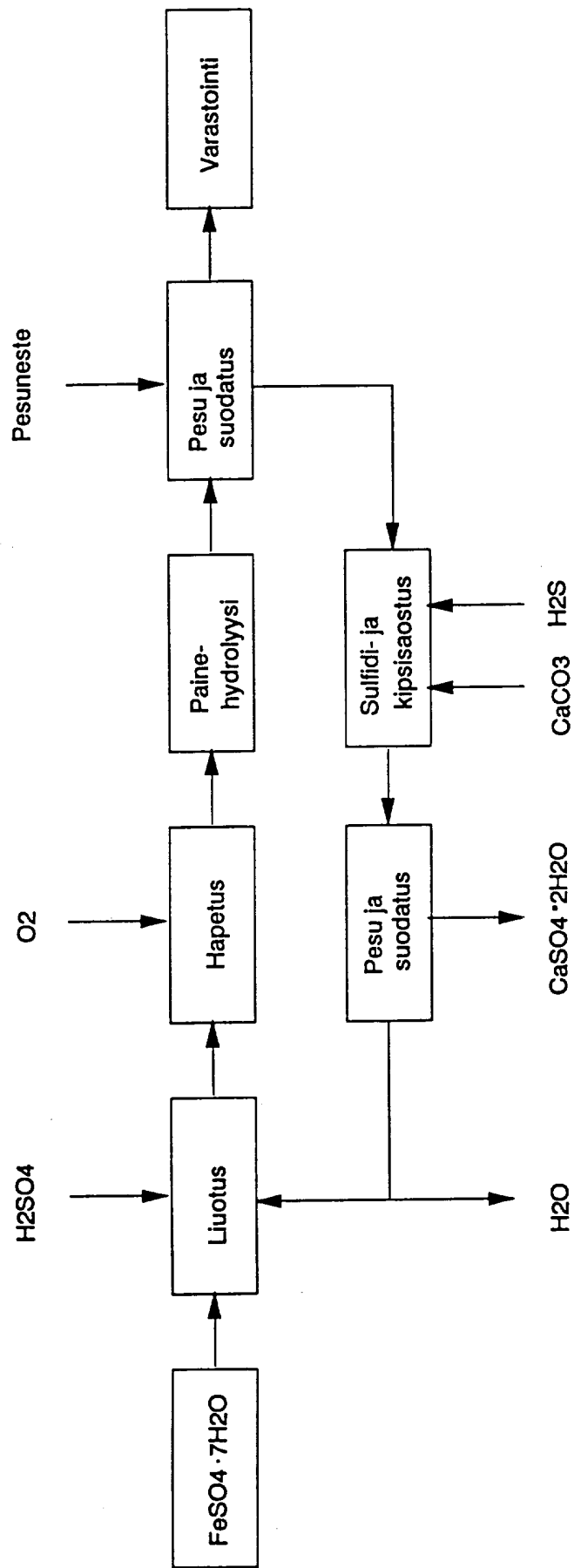


FIG 2

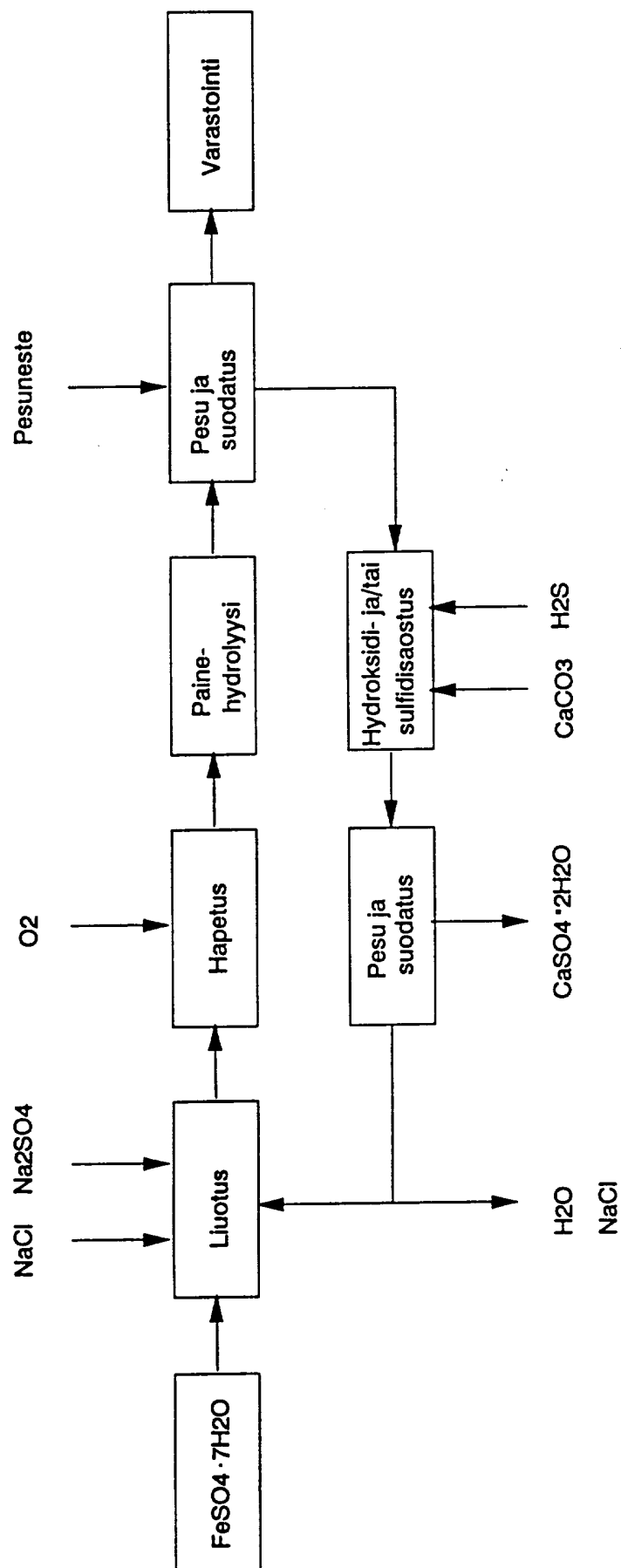


FIG 3