

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6664397号  
(P6664397)

(45) 発行日 令和2年3月13日(2020.3.13)

(24) 登録日 令和2年2月20日(2020.2.20)

(51) Int. Cl. F I  
 CO 1 G 49/14 (2006.01) CO 1 G 49/14  
 CO 1 G 49/02 (2006.01) CO 1 G 49/02 Z

請求項の数 18 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2017-531381 (P2017-531381)	(73) 特許権者	592039299
(86) (22) 出願日	平成27年12月4日 (2015.12.4)		クロノス インターナショナル インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2017-537868 (P2017-537868A)		KRONOS INTERNATIONAL, INC.
(43) 公表日	平成29年12月21日 (2017.12.21)		ドイツ連邦共和国 レーヴァークーゼン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/002454		ペッシュシュトラーセ 5
(87) 国際公開番号	W02016/091372		Peschstrasse 5, D-51373 Leverkusen, Germany
(87) 国際公開日	平成28年6月16日 (2016.6.16)	(74) 代理人	100114890
審査請求日	平成30年8月23日 (2018.8.23)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(31) 優先権主張番号	102014018131.6	(74) 代理人	100098501
(32) 優先日	平成26年12月9日 (2014.12.9)		弁理士 森田 拓
(33) 優先権主張国・地域又は機関	ドイツ (DE)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	15000654.2		
(32) 優先日	平成27年3月6日 (2015.3.6)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		

(54) 【発明の名称】 硫酸鉄七水和物を加工する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の方法工程：

- a) 硫酸鉄七水和物の水溶液もしくは懸濁液を容器中で形成する工程（混合物 I）；
  - b) 混合物 I を第一圧力容器中へ搬送し、かつ、大気圧での混合物 I の沸点を上回る温度 T 1 に混合物 I を昇温する工程、ここで圧力 P 1 が形成され、かつ、固体としての硫酸鉄一水和物および溶液 I I が形成され；
  - c) 固体の硫酸鉄一水和物を、溶液 I I から第二圧力容器中で温度 T 2 および圧力 P 2 で分離する工程、ここで、硫酸鉄一水和物および付着した溶液 I I を含有する、分離された固体の硫酸鉄一水和物が形成され；
  - d) 分離された固体の硫酸鉄一水和物を、圧力 P 3 を有する第三圧力容器中へ搬送する工程、ここで圧力 P 3 は P 2 よりも低く、かつ、第三圧力容器中へ搬入された固体の硫酸鉄一水和物の温度は、圧力 P 3 で溶液 I I の沸点を上回り、ここで工程 d) の過程で、固体の硫酸鉄一水和物の温度は、前記圧力 P 3 に対応する温度 T 3 に下がる；
- を有することを特徴とする、硫酸鉄七水和物を加工する方法。

【請求項 2】

工程 b) において、110 超、とりわけ 135 ~ 300、とりわけ好ましくは 140 ~ 160 に昇温することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

工程 c) において、過熱蒸気または高温ガスを、少なくとも T 1 の温度で導入すること

を特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記過熱蒸気または前記高温ガスの温度が、 $T_1$  を 100 まで、好ましくは 60 まで、とりわけ 20 まで上回ることを特徴とする、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

第二圧力容器が、加熱可能であることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

第三圧力容器が、加熱可能であることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

第一圧力容器および第二圧力容器が、同一の圧力容器であることを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

工程 c) が、温度  $T_2$  および圧力  $P_2$  で実施され、ここで温度  $T_2$  は温度  $T_1$  と同じかまたはこれを上回る温度であり、圧力  $P_2$  は圧力  $P_1$  と同じかまたはこれを上回る圧力であることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

工程 d) の終了時に、硫酸鉄一水和物の固体は、固体の全質量に対して、最大 20 質量%、好ましくは最大 10 質量%、とりわけ最大 5 質量%の残留湿分を有することを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

工程 d) の終了時に、硫酸鉄一水和物の固体は、全ての鉄に対して、最大 10 質量%、好ましくは最大 3 質量%、とりわけ最大 1 質量%の三価鉄の含有率を有することを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

工程 d) に続いて、硫酸鉄一水和物の固体を凝集させることを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】

凝集化の際に、無機結合剤または有機結合剤を使用することを特徴とする、請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

溶液 I I を、少なくとも部分的に工程 a) の前記容器中へ返送することを特徴とする、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 14】

方法工程 d) に続いて、以下の工程：

e) 酸化反応器中へ溶液 I I を搬送し、かつ、空気または酸素、および場合によっては添加剤を供給する工程、

f) 温度を 25 超、とりわけ 70 ~ 300、とりわけ好ましくは 140 ~ 160 の範囲に調節し、かつ、酸化鉄および/または水酸化鉄を沈殿させ、かつほぼ鉄不含の溶液 I I I を形成する工程、

g) 酸化鉄および/または水酸化鉄を分離する工程

を実施することを特徴とする、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 15】

工程 e) において、添加剤として塩またはアルカリ性物質もしくは酸化触媒を使用することを特徴とする、請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】

前記酸化反応器が、耐圧性に、場合によっては加熱可能に構成されていることを特徴とする、請求項 14 または 15 記載の方法。

【請求項 17】

硫酸鉄一水和物を、以下の領域：

10

20

30

40

50

飼料、肥料、水処理、還元剤、例えばセメント中のクロム酸塩を還元するための還元剤、酸化鉄顔料の製造、焙焼による硫酸の製造において使用することを特徴とする、請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 18】

酸化鉄および水酸化鉄を脱硫法において使用するか、または酸化鉄顔料または銑鉄へさらに加工することを特徴とする、請求項 14 から 16 までのいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫酸鉄七水和物を硫酸鉄一水和物、および任意で酸化鉄もしくは水酸化鉄へさらに加工する方法に関する。

10

【0002】

背景技術

鉄金属を酸洗またはエッチングする場合のように、二酸化チタンをいわゆる硫酸塩法に従って製造する場合、大量の硫酸鉄が生じる。硫酸鉄は様々な領域において、例えば飼料産業および肥料産業における添加剤として、下水処理場での水処理の場合に、セメント中のクロム酸塩用還元剤として、または酸化鉄製造のための原料として使用される。

【0003】

基本的に工業プロセスからの硫酸鉄は、3つの水和段階で、すなわち七水和物、四水和物または一水和物として存在する。硫酸塩法に従って上記二酸化チタンを製造する場合、および鉄金属を酸洗またはエッチングする場合、硫酸鉄は主に七水和物として発生する。硫酸鉄七水和物は、3つの水和段階の中で最も高い含水量を有し、25 超の温度では、貯蔵性が悪い。というのも、硫酸鉄七水和物は貯蔵の際に、自己の結晶水中に溶解するからである。硫酸鉄七水和物は、全ての水和物形態の中で最も少ない鉄含有量を有し、これにより、目的用途において一連の欠点が生じる。

20

【0004】

したがって、硫酸鉄七水和物をより低い水和段階へさらに加工するため、様々なプロセスが開発された。

【0005】

七水和物の四水和物または一水和物への変換は、今日、大規模工業的に主に加熱乾燥の様々な方式により行われる。しかしながらこれらの方法の欠点は、除去されるべき結晶水の蒸発熱に少なくとも相当する、比較的高いエネルギー消費である。

30

【0006】

代替的に、独国特許出願公開第 1230409 号明細書 (DE 1230409) に記載の熔融法を適用することができ、この方法では硫酸鉄七水和物を 95 まで加熱し、これにより硫酸鉄七水和物とその結晶水中で溶解し、硫酸鉄一水和物が沈殿して分離される。この方法では、加熱乾燥よりもエネルギー面で有利なものの、硫酸鉄/水の系における溶解度挙動に相応して、約 25 質量%の硫酸鉄が母液中に残存する。

【0007】

独国特許出願公開第 1546076 号明細書 (DE 1546076) からは、消費されたエッチング溶液を再生する方法が公知であり、この方法では、消費されたエッチング溶液に硫酸鉄一水和物を添加し、直ちに硫酸鉄七水和物が形成され、これを固体として分離する。引き続き、得られた硫酸鉄七水和物を 100 ~ 200 に加熱し、新たな硫酸鉄一水和物を形成し、これをプロセスに返送することができる。独国特許出願公開第 1546076 号明細書 (DE 1546076) では、形成された硫酸鉄一水和物の残留湿分の制御については扱っていない。

40

【0008】

したがって、少なくとも従来技術の欠点を克服する、硫酸鉄七水和物を加工する方法の必要性が存在する。

【0009】

50

### 発明の課題と概要

本発明の課題は、硫酸鉄七水和物を硫酸鉄一水和物へ、および場合によってはさらなる鉄化合物へさらに加工する方法を提供することに関し、この方法は、エネルギー効率が良く、鉄化合物の高い回収率に優れており、かつ、得られた硫酸鉄一水和物生成物において制御可能な残留湿分含有量と鉄(III)含有量を可能にするものである。

#### 【0010】

前記課題は、以下の方法工程により特徴付けられた、硫酸鉄七水和物を加工する方法により解決される：

- a) 硫酸鉄七水和物の水溶液もしくは懸濁液を容器中で形成する工程(混合物I)、
- b) 混合物Iを第一圧力容器へ搬送し、大気圧下で混合物Iの沸点を上回る温度T<sub>1</sub>に混合物Iを昇温する工程、ここで圧力P<sub>1</sub>が形成され、ここで固体としての硫酸鉄一水和物および溶液IIが形成され、
- c) 硫酸鉄一水和物固体を、溶液IIから第二圧力容器において温度T<sub>2</sub>および圧力P<sub>2</sub>で分離する工程、ここで、硫酸鉄一水和物および付着した溶液IIを含有する、分離された硫酸鉄一水和物固体が形成され、
- d) 分離された硫酸鉄一水和物固体を、圧力P<sub>3</sub>を有する第三圧力容器中へ搬送する工程、ここでP<sub>3</sub>はP<sub>2</sub>よりも低く、ここで第三圧力容器中へ搬入された硫酸鉄一水和物固体の温度は、圧力P<sub>3</sub>で溶液IIの沸点を上回り、ここで工程d)の過程で、硫酸鉄一水和物固体の温度は、圧力P<sub>3</sub>に対応する温度T<sub>3</sub>に下がる。

#### 【0011】

本発明のさらなる有利な実施形態は、従属請求項に記載されている。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0012】

【図1】水中での硫酸鉄の溶解度曲線を示す図(出典:Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 59, "Eisen", Teil B-Lieferung 2, 第8版, 1930年, 第401頁)

【図2】図1に記載の水中での硫酸鉄の溶解度曲線を、さらに測定点を約160まで拡大して示す図

【図3】本発明による方法の実施形態の概略的なフローを示す図

#### 【0013】

#### 発明の詳細な説明

温度、圧力、質量%での濃度等に関する以下に開示された全ての記載には、当業者に公知のそれぞれの測定精度の領域にある全ての値が包含されている、と理解すべきである。

#### 【0014】

本発明による方法は、水中での硫酸鉄の溶解度が、約60を上回る温度で減少する、といった知見から出発する(図1)。本発明の範囲内で、110超~約160までの温度、および相応する圧力で水中での硫酸鉄の溶解度の挙動に対する試験を実施した。図2は、相応する分析値(点)、およびそこから算出された溶解度曲線の経過を破線として示す。図2からは、約135を上回る温度での硫酸鉄の溶解度が、技術的システムにおいて実際に変換可能な冷却温度の下限值である5の温度の場合の溶解度よりも低いことが分かる。しかしながら通常、蒸発冷却装置を用いて許容可能なエネルギー投入で達成されるのは、約15の最低温度に過ぎず、この温度で硫酸鉄の溶解度は約18質量%であり、したがって、18質量%の硫酸鉄が溶液(母液)中に残存する(図1参照)。

#### 【0015】

本発明によれば、硫酸鉄水溶液および/または硫酸鉄懸濁液を、大気圧で生じる沸点を上廻るように圧力容器中で加熱する。その際、硫酸鉄の溶解度は、温度の上昇に伴って減少し、硫酸鉄一水和物は沈殿する。温度上昇が、圧力上昇に付随して生じることはよく知られている。

#### 【0016】

本発明の特別な実施形態において、溶液は110 超、とりわけ135 ~ 300 、とりわけ好ましくは140 ~ 160 に加熱される。例えば160 の温度には、通常、水蒸気の形で化学設備において標準的に使用可能な約6 barの圧力で到達する。本発明の範囲での試験により、硫酸鉄溶解度は、140 で約10 ~ 12 質量%、160 で約4 ~ 6 質量%であり、これにより、公知の溶解プロセスに基づいた方法の場合よりも明らかに低いことがわかった。

【0017】

図3は、本発明による方法の実施形態の概略的なフロー図を示す。

【0018】

第一工程(工程a)において、容器(1)中、硫酸鉄七水和物の水溶液および/または懸濁液(混合物I)を製造する。硫酸鉄溶液/硫酸鉄懸濁液は、飽和、または好ましくは過飽和である。

【0019】

混合物Iを、第一の加熱可能な圧力容器(オートクレーブ)(2)へ搬送する(工程b)。ここで混合物Iを温度T1に加熱し、この場合、この温度は大気圧で沸点を上廻る温度であり、好ましくは110 超、とりわけ135 ~ 300 、とりわけ好ましくは140 ~ 160 である。耐圧性の構成により、そのつど温度T1に対応する正圧P1が形成される。高温における水中の硫酸鉄の低下する溶解度に従って、硫酸鉄一水和物は沈殿する。

【0020】

続いて、硫酸鉄一水和物の分離(3)が行われ(工程c)、硫酸鉄の少ない溶液、いわゆる母液(溶液II)(5)が残存する。

【0021】

沈殿した硫酸鉄一水和物を分離するため、当業者に公知の様々な装置、例えば、サイクロンまたはフィルター、有利には圧力フィルターまたは真空ドラムフィルターまたはデカンタ型遠心分離機もしくはキャンドルフィルターを使用することができ、ここで全ての濾過装置は、耐圧性に構成されていてよい。

【0022】

方法依存的に、分離された硫酸鉄一水和物固体に付着した母液(溶液II)が、間隙水(Zwickelwasser)および残留湿分の形で残存する。

【0023】

本発明の実施形態において、温度T2および圧力P2の分離を行い、ここでT2は温度T1に、P2は圧力P1に相応し、これにより分離された硫酸鉄一水和物の再溶解が可能な限り回避される。本発明の代替的な実施形態において、温度T2および圧力P2で分離を行い、ここでT2はT1よりも大きく、P2はP1よりも大きい。高められた温度T2には、例えば過熱蒸気および/または高温ガスを濾過装置へ導入することにより到達することができる。有利には、過熱蒸気および/または高温ガスが、湿った濾過ケーキを通過して通過する。したがって、硫酸鉄一水和物濾過ケーキにおいて、温度T2および圧力P2が占める。

【0024】

このようにして、硫酸鉄一水和物生成物の残留湿分を制御することができる。湿った濾過ケーキへの過熱蒸気および/または高温ガスの導入、およびこれに付随する濾過ケーキ中の温度上昇は、間隙水および残留湿分の形で硫酸鉄一水和物固体に付着した母液(溶液II)の蒸発を引き起こす。付着した母液が蒸発により濃縮および/または排出されると、同時に温度上昇に基づきさらなる硫酸鉄一水和物が晶出する。その結果、硫酸鉄一水和物固体の高い収量およびこのように得られる濾過ケーキ中の所望な残留湿分が得られる。

【0025】

付加的に、過熱蒸気および/または高温ガスの導入の間、付着した母液(溶液II)中に溶解した硫酸鉄一水和物のさらなる結晶化により、すでに形成された粗結晶の硫酸鉄一水和物固体の表面上に小さな単結晶が形成される。この単結晶は、粗結晶の硫酸鉄一和

10

20

30

40

50

物固体の凝集に寄与し、このことは、生成物のさらなる加工に対して有利な固体の予備凝集をもたらす。その際に有利なのは、過熱蒸気および/または高温ガスの固体への作用が比較的短いため、固体自体に加えて蒸気空間もしくはガス空間のみが加熱され、液体もしくは懸濁液(母液)は、これらがもし装置内に存在しなければ、一緒に加熱されることはなく、このことが付加的なエネルギー節約に繋がる。

【0026】

過熱蒸気および/または高温ガスは、有利には、存在する圧力で母液の沸点を上回る温度で導入される。残留湿分を制御するのに有利な効果を奏するために、通常は、温度T1を最大5 上回る過熱で十分である。エネルギーの点から、温度T1を100 まで、好ましくは60 まで、特に好ましくは20 まで上回る過熱が有利であることがわかった。

10

【0027】

本発明の特別な実施形態において、分離装置(3)は、第一圧力容器(2)に組み込まれている。この場合、例えば、第一圧力容器(2)は、耐圧性に構成された加熱可能なドラムフィルターであってもよい。対応する装置は当業者に公知である。

【0028】

この実施形態においても、混合物Iにおいて硫酸鉄一水和物固体の形成(工程b)の完了後に続いて行われる分離(3)の間、過熱蒸気および/または高温ガスを装置へ導入し、固体と接触させ、これにより固体中でT1およびP1に対して高められた温度T2および高められた対応する圧力P2が存在することにより、硫酸鉄一水和物生成物の残留湿分を制御することができる。

20

【0029】

残留湿分をさらに制御するために、分離した湿った硫酸鉄一水和物固体を、エアロック部(Druckschleuse)を介して、工程c)に存在する圧力よりも低い圧力P3が存在する、さらなる圧力容器(4)へ搬送する(工程d)。さらなる圧力容器(4)へ導入される硫酸鉄一水和物固体の温度は、存在する圧力P3で母液(溶液II)の対応する沸点を上回る。したがって、固体に付着した母液からの水のフラッシュ蒸発が行われ、さらなる硫酸鉄一水和物が晶出する。最後に、硫酸鉄一水和物生成物を排出する(6)。圧力P3へと減圧をコントロールすることにより、およびその際にさらなる圧力容器(4)において生じる対応する温度T3をコントロールすることにより、このように形成された硫酸鉄一水和物生成物(6)の残留湿分を制御することができる。

30

【0030】

本発明のさらなる実施形態において、硫酸鉄一水和物の残留湿分の付加的な制御もまた、さらなる圧力容器(4)が直接的または間接的に加熱可能に設けられていることにより可能であり、これによって温度T3を一定に維持、もしくは高められた温度を加熱により調節することができる。このように、なおも付着した母液をより効率的に蒸発させることができ、硫酸鉄一水和物(6)のさらにより少ない残留湿分が得られる。ここで同様に、さらなる硫酸鉄一水和物(6)が、溶解挙動に従ってさらに付着した母液から晶出し、これにより収量が再び増加し、上述の予備凝集が行われる。

【0031】

上記のようにして得られた硫酸鉄一水和物生成物(6)は、生成物の全質量に対して、好ましくは最大20質量%、とりわけ最大10質量%、とりわけ好ましくは最大5質量%の残留湿分を有する。湿分は遊離水として、105 で一定質量になるまで乾燥することによって測定される。

40

【0032】

得られた硫酸鉄一水和物生成物(6)は、引き続き任意で、通常の方法、場合によっては、水または硫酸鉄溶液のような公知の結合剤、および/または有機結合剤、例えば糖類系またはカルボキシメチルセルロース系結合剤を使用して凝集させることができる。

【0033】

代替的に、本発明による方法は、生じる硫酸鉄一水和物生成物が、最小限の三価鉄含有

50

量を有するように行われる。三価鉄は、酸化条件が存在すれば、方法の過程で形成することができる。さらに硫酸鉄一水和物生成物は、出発物質である硫酸鉄七水和物が既に三価鉄を含有していれば、三価鉄を含有することができる。三価鉄は、例えば、混合物 I (1) を製造する際、第一圧力容器 (2) において硫酸鉄一水和物を結晶化する際、母液 (3) から硫酸鉄一水和物を分離する際、またはさらなる圧力容器 (4) において処理をする際に形成することができる。

#### 【0034】

硫酸鉄一水和物生成物中の三価鉄の含有量を最小限にするために様々な手段を、単独でまたは複数組みあわせて実施することができる：

- 混合物 I (1) の製造の際、および/または硫酸鉄一水和物固体 (2) の形成の際の金属鉄または他の適切な還元剤の添加、
- 混合物 I (1) の製造の際、および/または硫酸鉄一水和物固体 (2) の形成の際の酸化を抑制するための酸 (例えば硫酸) または他の物質の添加、
- 混合物 I (1) の製造の際、硫酸鉄一水和物固体 (2) の形成の際、分離 (3) またはさらなる圧力容器 (4) における処理の際の、例えば窒素のような非酸化性ガス、または例えば水蒸気のような蒸気の供給。

#### 【0035】

例えば、第一工程 (工程 a) において製造される混合物 I は硫酸を含有する。ここで、混合物 I 中の硫酸濃度は、60 質量%までの硫酸濃度であってよい。技術的な実施形態にとって混合物 I 中の硫酸濃度は、有利には最大 35 質量%まで、好ましくは 20 質量%まで、とりわけ 10 質量%まで、とりわけ好ましくは 0.1 ~ 4.0 質量%の範囲である。よく知られているように、硫酸鉄の溶解度は、硫酸濃度の増加に伴って減少するため (図 1 参照)、この特別な実施形態においては、一方で硫酸鉄一水和物のより高い収量をもたらし、もう一方で母液 (溶液 II) 中に、溶解された鉄のより少ない割合が残る。さらに硫酸の存在により、二価鉄の望ましくない酸化は、混合物 I の製造 (工程 a) の際、硫酸鉄一水和物固体の形成 (工程 b) の際、および硫酸鉄一水和物の分離の際にも、部分的に抑止されるか、または完全に阻止される。

#### 【0036】

さらに、混合物 I に付加的に、酸化防止用添加剤、例えば亜硫酸ナトリウム、または例えば亜硫酸もしくは硫酸、亜ジチオン酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム、ならびに例えばアスコルビン酸またはソルビン酸を添加することができる。通常、添加剤の量は、混合物 I の全質量に対して、5 質量%未満、好ましくは 3 質量%未満、とりわけ好ましくは 1 質量%未満である。

#### 【0037】

硫酸鉄一水和物生成物は、全ての鉄に対して、好ましくは最大 10 質量%、とりわけ最大 3 質量%、とりわけ好ましくは 1 質量%未満の三価鉄の含有率を有する。

#### 【0038】

特別な実施形態において、溶液 II (5) は、少なくとも部分的に容器 (1) へ返送することができる。

#### 【0039】

本発明のさらに発展した実施形態において、溶液 II (5) 中に残存する鉄含有量は、同様に大部分が回収される。このため、容器 (1) へ返送されなかった溶液 II (5) は、酸化反応器へ搬送される。特別な実施形態において、酸化反応器は耐圧性に構成され、空気または酸素と一緒に運転される。さらに酸化を助けるために、添加剤、例えば塩 (例えば NaCl) および/またはアルカリ性物質 (例えば NaOH) および/または例えば酸化物 (例えば酸化セリウム、酸化マンガン) をベースとする酸化触媒を添加することができる。温度は、好ましくは 25 超、とりわけ 70 ~ 300、とりわけ好ましくは 140 ~ 160 に調節される。酸化の際に、固体の形での水酸化鉄もしくは酸化鉄、および固体の分離後ほぼ鉄不含である溶液 III が形成される。「ほぼ鉄不含」とは、本発明の範囲内で、0.5 質量%未満の全鉄含有率を意味する。

10

20

30

40

50

## 【0040】

本発明により得られる硫酸鉄一水和物は、広く知られているように、例えば、飼料産業および肥料産業における添加剤として、水処理において、一般的に還元剤として、とりわけセメント中のクロム酸塩還元のために使用される。さらに、酸化鉄顔料へさらに加工するため、または焙焼法を介して硫酸を製造するために使用することができる。

## 【0041】

本発明により製造される酸化鉄もしくは水酸化鉄は、一般的に、脱硫法において使用され、ならびにさらに酸化鉄顔料の製造または銑鉄生産のために使用することができる。

## 【0042】

## 実施例

以下、本発明による方法は、物質収支をベースとして例示されているが、これが本発明の限定を意図するものではない。

## 【0043】

## 例1：

まず1000kgの硫酸鉄七水和物および180kgの水から、約41質量%の硫酸鉄含有率および約180kgの計算された鉄含有量を有する過飽和の硫酸鉄七水和物水溶液（混合物I）を製造する。硫酸濃度は0.6質量%である。

## 【0044】

混合物Iを65に加熱し、加熱可能な圧力容器へ搬送する。圧力容器において温度を160に上昇させ、ここで約6barの圧力が発生する。加熱の間、溶解度曲線に従って固体としての硫酸鉄一水和物が、約522kg（約172kgの鉄に相当）の量で沈殿する。

## 【0045】

硫酸鉄一水和物を、高められた圧力条件および温度条件下で、付着した母液と共に、濾過ケーキとして耐圧性の回転ドラムフィルター中で分離する。その際、約8kgの鉄含有量を有する約658kgの量の鉄の少ない溶液（溶液II）が残存する。分離した硫酸鉄一水和物の残留湿分は15質量%であり、三価鉄の含有率は1.7質量%未満である。

## 【0046】

蒸気を用いて加熱可能な混合スクリュウにおいて、圧力を、引き続き周囲圧力に放圧することによって、フラッシュ蒸発を補助的に用いた結果として、残留湿分は8質量%へ減少する。

## 【0047】

さらなる工程において、溶液IIの鉄含有量をさらに減少させるために、溶液IIに約36%のNaCl溶液を添加する。85kgのNaClの添加量は、母液中の硫酸塩含有量に対して、化学量論的に必要な量から算出し、10%の過剰で使用される。引き続きNaCl含有溶液IIを、耐圧性の加熱式酸化反応器へ搬送する。加熱された空気の添加により、溶液II中に存在する鉄構成成分を酸化する。約140~160、約5~6bar、かつ約80%の転化率の条件下で、水酸化鉄および酸化鉄（ $Fe_2O_3$ ）が固体として約10kg（約6kgの鉄に相当）の量で形成される（酸化鉄を基準として）。

## 【0048】

約2kgの量の溶解された鉄（約0.25質量%の鉄含有率に相当）を有する約796kgの量の廃水（溶液III）が残存する。

## 【0049】

したがって、本発明による方法では、鉄の約96質量%を、最初に使用した硫酸鉄七水和物から硫酸鉄一水和物へ変換することができ、かつ、特別な実施形態において、さらに約3質量%の鉄を酸化鉄もしくは水酸化鉄として回収することができる。

## 【0050】

## 例2：

例1の条件を、出発懸濁液中の硫酸濃度を2.2質量%に調節するという点で変更すると、0.9質量%未満の硫酸鉄一水和物中の三価鉄の含有率が得られる。

10

20

30

40

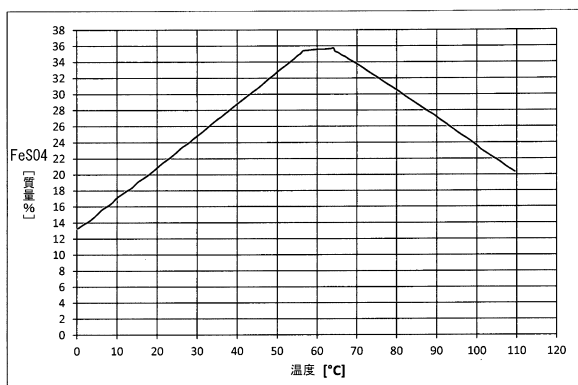
50

【 0 0 5 1 】

例 3 :

例 1 の条件を、回転ドラムフィルター上の濾過ケーキを、15 だけ過熱した蒸気を当てように変更する。これにより、放圧前の分離された硫酸鉄一水和物の残留湿分は、9 質量%に下がる。混合スクリーにおいて、引き続き圧力を周囲圧力に放圧することで、フラッシュ蒸発の結果として、残留湿分は 4 質量%へ減少する。

【 図 1 】



【 図 3 】

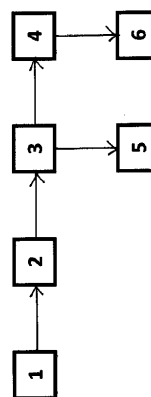
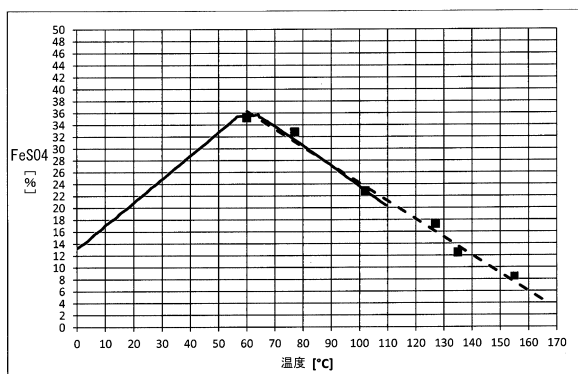


Figure 3

【 図 2 】



## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 102015007890.9

(32)優先日 平成27年6月22日(2015.6.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
ドイツ(DE)

(74)代理人 100116403  
弁理士 前川 純一

(74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880  
弁理士 上島 類

(72)発明者 ミーチャ メドヴェド  
ドイツ連邦共和国 レーヴァークーゼン アム シェアフェンブラント 198

(72)発明者 トーマス ピーラウ  
ドイツ連邦共和国 レーヴァークーゼン ディアナシュトラッセ 19

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 米国特許第03340015(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 49/14

C22B 3/06

C22B 3/20

C22B 3/22

C22B 9/00

JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII)