



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **121555** (13) **C2**  
(51) МПК

**C01G 49/06** (2006.01)

**C01G 49/14** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ  
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА  
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2017 03878</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Медвед Мітя (DE), Пірау Томас (DE)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>04.12.2015</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>КРОНОС ІНТЕРНАЦЬЙОНАЛЬ, ІНК., Peschstr. 5, 51373 Leverkusen, Germany (DE)</b>
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>25.06.2020</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Шпакович Тетяна Іванівна, реєстр. №240</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>10 2014 018 131.6, 15000654.2, 10 2015 007 890.9</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: <b>DE 1546076 A1, 05.02.1970 US 3340015 A, 05.09.1967 GB 1093162 A, 29.11.1967 US 33440015 A, 11.06.1964 GB 800410 A, 27.08.1958 GB 910356 A, 14.11.1962</b>
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>09.12.2014, 06.03.2015, 22.06.2015</b>	
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>DE, EP, DE</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>11.09.2017, Бюл.№ 17</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.06.2020, Бюл.№ 12</b>	
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>PCT/EP2015/002454, 04.12.2015</b>	

**(54) СПОСІБ ПОДАЛЬШОЇ ПЕРЕРОБКИ ГЕПТАГІДРАТУ СУЛЬФАТУ ЗАЛІЗА**

**(57) Реферат:**

Винахід стосується способу подальшої переробки заліза сульфату гептагідрату на заліза сульфат моногідрат.

Спосіб включає стадії:

- утворення в баку водного розчину або суспензії заліза сульфату гептагідрату (Суміші I),
- подача Суміші I у першу посудину під тиском та нагрівання Суміші I до температури T1, яка є вищою за температуру кипіння суміші 1 при атмосферному тиску, де зростає тиск P1 та утворюються твердий заліза сульфат моногідрат і Розчин II,
- відокремлення твердого заліза сульфату моногідрату від Розчину II,
- подача відокремленого твердого заліза сульфату моногідрату разом з налиплим Розчином II в додаткову посудину під тиском з тиском P3, де P3 нижчий за тиск, що переважає на стадії c), і де температура твердої речовини з налиплим Розчином II на вході вища за температуру кипіння Розчину II при тиску P3, і де в додатковій посудині під тиском розвивається температура T3, яка відповідає тиску P3.

За необхідності залізо, що залишається у Розчині II, додатково регенерують тим, що Розчин II піддають реакції з повітрям або киснем, а також можливими добавками, в окиснювальному реакторі з утворенням твердого оксиду і/або гідроксиду заліза.

UA 121555 C2



## Галузь винаходу

Винахід стосується способу подальшої переробки заліза сульфату гептагідрату на заліза сульфат моногідрат та необов'язково на оксиди заліза і/або гідроксиди заліза.

## Рівень техніки

5 Великі кількості сульфату заліза одержують під час виробництва діоксиду титану сульфатним способом, а також при травленні або гравіюванні травленням залізистих металів. Сульфат заліза використовують у різних галузях, напр., як добавку у виробництві корму для тварин і добрив, для обробки води на очисних спорудах для стічних вод, як відновлювальний агент для хромату в цементі або як сировину для виробництва оксиду заліза.

10 В технічних процесах зазвичай одержують сульфат заліза у трьох станах гідратації: гептагідрат, тетрагідрат і моногідрат. Під час вищезгаданого виробництва діоксиду титану сульфатним способом, а також при травленні або гравіюванні травленням залізистих металів більшість сульфату заліза одержують у вигляді гептагідрату. З-поміж трьох станів гідратації заліза сульфат гептагідрат має найвищий вміст води, і його складно зберігати при  
15 температурах, вищих за 25 °С, оскільки він тоді плавиться у власній кристалізаційній воді. Заліза сульфат гептагідрат також має найнижчий вміст заліза з-поміж всіх гідратних форм, що спричиняє ряд недоліків у цільовому застосуванні.

Внаслідок цього було розроблено низку методів подальшої переробки заліза сульфату гептагідрату до нижчих станів гідратації.

20 У промисловому масштабі гептагідрат сьогодні переважно переробляють на тетрагідрат або моногідрат різними методами термічного сушіння. Недоліком цих методів є, однак, їх порівняно високе енергоспоживання, що відповідає принаймні теплоті випаровування кристалізаційної води, яку необхідно видалити.

В альтернативному варіанті можна використати метод плавлення за [DE 1 230 409], в якому заліза сульфат гептагідрат нагрівають до 95 °С, так що він плавиться у власній кристалізаційній воді, і осаджують та відділяють моногідрат сульфату заліза. Цей спосіб більш зручний в енергетичному плані, ніж термічне сушіння, однак близько 25% за масою сульфату заліза залишається у маточному розчині через перебіг розчинності в системі сульфат заліза/вода.

У [DE 1 546 076] описано спосіб регенерування використаного гравіювального розчину, в якому до використаного гравіювального розчину додають заліза сульфат моногідрат, після чого утворюється заліза сульфат гептагідрат, який потім відділяють у твердому вигляді. Одержаний гептагідрат згодом може бути нагрітий до температури від 100 °С до 200 °С з метою утворення нового заліза сульфату моногідрату, який повертають у процес. [DE 1 546 076] не торкається регулювання залишкової вологості виготовленого заліза сульфату моногідрату.

35 Таким чином, існує необхідність у способі подальшої переробки заліза сульфату гептагідрату, який принаймні усуває недоліки відомих з рівня техніки способів.

## Завдання та короткий опис винаходу

40 Завдання винаходу - показати спосіб подальшої переробки заліза сульфату гептагідрату на заліза сульфат моногідрат, а можливо, і на інші сполуки заліза, який є енергоефективним та характеризується високим рівнем регенерації сполук заліза, а також уможливорює контроль залишкової вологості та вмісту заліза (III) в одержаному продукті заліза сульфаті моногідраті.

Завдання вирішується способом переробки заліза сульфату гептагідрату, який характеризується наступними стадіями процесу:

45 а) Утворення в баці водного розчину або суспензії заліза сульфату гептагідрату (Суміші I),  
б) Подача Суміші I у першу посудину під тиском та нагрівання Суміші I до температури T1, яка є вищою за температуру кипіння Суміші I при атмосферному тиску, де зростає тиск P1 та утворюються твердий заліза сульфат моногідрат і Розчин II,

50 в) Відокремлення твердого заліза сульфату моногідрату від Розчину II у другій посудині під тиском при температурі T2 і тиску P2, де утворюється відокремлений твердий заліза сульфат моногідрат, що включає заліза сульфат моногідрат і налиплий розчин II,

д) Подача відокремленого твердого заліза сульфату моногідрату в третю посудину під тиском з тиском P3, де P3 нижчий за P2 і де температура відокремленого твердого заліза сульфату моногідрату на вході у третю посудину під тиском вища за температуру кипіння Розчину II при тиску P3, і де протягом стадії в) температура відокремленого твердого заліза сульфату моногідрату падає до температури T3, яка відповідає тиску P3.

Інші вигідні варіанти виконання винаходу наведені у залежних пунктах.

## Фігури

Фігура 1: Крива розчинності сульфату заліза у воді (з Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 59 "Eisen", Teil B - Lieferung 2, 8-ме видання, 1930, с. 401)

Фігура 2: Крива розчинності сульфату заліза у воді за Фіг. 1, розширена для охоплення додаткових точок вимірювань до приблизно 160 °C

Фігура 3: Блок-схема варіанта виконання способу згідно винаходу

Опис винаходу

5 Усі нижчевикладені дані щодо температури, тиску, концентрації у % за масою тощо слід тлумачити як такі, що також включають усі значення з діапазону відповідної точності вимірювань, відомої фахівцю у даній галузі.

Спосіб згідно винаходу базується на відомостях про те, що розчинність сульфату заліза у воді знижується при температурі, вищій за приблизно 60 °C (Фігура 1). В рамках винаходу були 10 проведені дослідження перебігу розчинності сульфату заліза у воді при температурах, вищих за 110 °C, до приблизно 160 °C, і при відповідних тисках. На Фігурі 2 показані відповідні аналітичні значення (крапки) та визначений з них хід кривої розчинності (пунктирна лінія). З Фігури 2 видно, що при температурі вищій, ніж приблизно 135 °C, розчинність сульфату заліза стає нижчою, ніж розчинність при температурі 5 °C, яка є нижньою межею практично здійсненої температури 15 охолодження в технічних системах. Зазвичай, однак, за допомогою випарювальних 15 охолоджувальних систем при виправданих затратах енергії досягають лише мінімальних температур приблизно 15 °C, при яких розчинність сульфату заліза становить приблизно 18% за масою, що означає, що 18% за масою сульфату заліза залишаються в розчині (маточному розчині) (див. Фіг. 1).

20 Згідно даного винаходу водні розчини сульфату заліза і/або суспензії сульфату заліза нагрівають у посудині під тиском до температур, вищих за температуру кипіння при атмосферному тиску. В такому випадку розчинність сульфату заліза знижується з підвищенням температури, і заліза сульфат моногідрат випадає в осад. Відомо, що підвищення температури зазвичай супроводжується підвищенням тиску.

25 В окремому варіанті виконання винаходу розчин нагрівають до більш ніж 110 °C, зокрема від 135 °C до 300 °C, і особливо переважно від 140 °C до 160 °C. Температура 160 °C, наприклад, досягається при тиску близько 6 бар, який звичайно доступний як стандартний у вигляді пари на хімічних заводах. Дослідження в рамках даного винаходу виявили, що розчинність сульфату заліза становить близько 10-12% за масою при 140 °C та близько 4-6% за масою при 160 °C, а 30 отже, вона значно нижча, ніж у відомих методах, які базуються на процесі плавлення.

На Фігурі 3 показано блок-схему варіанта виконання способу згідно винаходу.

На першій стадії (Стадія а) водний розчин і/або суспензію заліза сульфату гептагідрату (Суміш I) готують у баку (1). Розчин/суспензія заліза сульфату гептагідрату насичені або, більш бажано, перенасичені.

35 Суміш I подають у першу посудину під тиском і нагріванням (автоклав) (2) (Стадія b), де Суміш I нагрівають до температури T1, яка більша за температуру кипіння при атмосферному тиску, більш бажано до більш ніж 110 °C, зокрема від 135 °C до 300 °C, і особливо переважно від 140 °C до 160 °C. Завдяки здатній витримувати тиск конструкції надлишковий тиск P1, що відповідає відповідній температурі T1, зростає. Заліза сульфат моногідрат випадає в осад 40 відповідно до зниження розчинності сульфату заліза у воді при високих температурах.

Після цього здійснюють відокремлення (3) заліза сульфату моногідрату (Стадія c), залишаючи розчин з низьким вмістом сульфату заліза, відомий як маточний розчин (Розчин II) (5).

45 Для відокремлення осадженого заліза сульфату моногідрату можуть бути використані різноманітні типи апаратів, відомі фахівцеві в галузі, напр., циклон або фільтр, більш бажано фільтр-прес або вакуумний барабанний фільтр, або декантувальна центрифуга, або свічковий фільтр, при цьому усі фільтрувальні апарати можуть мати конструкцію, здатну витримувати тиск.

Через природу процесу на відокремленому твердому заліза сульфаті моногідраті 50 залишається налипий маточний розчин (Розчин II) у вигляді міжкристальної води та залишкової вологи.

В одному із варіантів виконання винаходу відокремлення відбувається при температурі T2 і тиску P2, де T2 відповідає температурі T1 і P2 - тиску P1, щоб уникнути, наскільки це можливо, часткового повторного розчинення відокремленого заліза сульфату моногідрату.

55 В альтернативному варіанті виконання винаходу відокремлення відбувається при температурі T2 і тиску P2, де T2 вища за T1 і P2 вищий за P1. Вищої температури T2 можна досягти, наприклад, введенням перегрітої пари і/або гарячого газу в фільтрувальний апарат. Перегріту пару і/або гарячий газ більш бажано пропускають через вологий фільтрувальний осад. Таким чином, у фільтрувальному осаді заліза сульфату моногідрату переважають 60 температура T2 і тиск P2.

Таким способом можна контролювати залишкову вологість продукту - заліза сульфату моногідрату. Пропускання перегрітої пари і/або гарячого газу через вологий фільтрувальний осад та пов'язане із цим підвищення температури в осаді призводять до випаровування маточного розчину (Розчину II), налиплого на твердий заліза сульфат моногідрат у вигляді міжкристалльної води та залишкової вологи. Якщо налиплий маточний розчин концентрують випарюванням і/або витисненням, то в результаті підвищення температури одночасно кристалізується додатковий заліза сульфат моногідрат. Врешті-решт так можна досягти більшого виходу твердого заліза сульфату моногідрату і конкретної залишкової вологості у отриманому таким способом фільтрувальному осаді.

Протягом введення перегрітої пари і/або гарячого газу на поверхні попередньо утвореного великокристалічного твердого заліза сульфату моногідрату додатково утворюються окремі малі кристали завдяки подальшій кристалізації заліза сульфату моногідрату, розчиненого у налиплішому маточному розчині (Розчині II). Ці кристали сприяють злипанню великокристалічного твердого заліза сульфату моногідрату, що призводить до попередньої агломерації твердої речовини, яка є корисною для подальшої обробки продукту.

Додатковою перевагою є те, що завдяки відносно короткій дії перегрітої пари і/або гарячого газу на тверду речовину крім власне твердої речовини нагріваються лише випаровування або газовий простір, а будь-яка присутня в апараті рідина і/або суспензія (маточний розчин) не нагрівається, що зумовлює додаткову економію енергії.

Перегріту пару і/або гарячий газ більш бажано вводять з температурою вищою, ніж температура кипіння маточного розчину, і при вищому тиску. Як правило, перегріву до 5 °C вище температури T1 достатньо, щоб досягти корисного ефекту контролю залишкової вологості. З точки зору енергетики доведена корисність перегріву до 100 °C, більш бажано до 60 °C і особливо більш бажано до 20 °C вище температури T1.

В окремому варіанті виконання винаходу відокремлювальний пристрій (3) вбудовано у першу посудину під тиском (2). Наприклад, перша посудина під тиском (2) в такому випадку може бути барабанним фільтром з нагріванням, конструкція якого здатна витримувати тиск. Фахівцеві в даній галузі відомий відповідний апарат.

У цьому варіанті виконання залишкову вологість у продукті - заліза сульфаті моногідраті - також можна контролювати тим, що під час відокремлення (3) після завершення утворення твердого заліза сульфату моногідрату в Суміші I (Стадія b) в апарат вводять перегріту пару і/або гарячий газ та приводять їх у контакт з твердою речовиною так, що порівняно з T1 і P1 в твердій речовині переважають вища температура T2 і відповідний вищий тиск P2.

Для подальшого регулювання залишкової вологості відокремлений вологий твердий заліза сульфат моногідрат подають через пневматичний затвор у додаткову посудину під тиском (4) (Стадія d), в якій переважає тиск P3, що є нижчим за тиск, який переважав на Стадії c). Температура твердого заліза сульфату моногідрату, який вводять у додаткову посудину під тиском (4), вища за відповідну температуру кипіння маточного розчину (Розчину II) при переважному тиску P3. Це призводить до миттєвого випаровування води з маточного розчину, налиплого на тверду речовину, і кристалізації додаткового заліза сульфату моногідрату. Нарешті, продукт заліза сульфат моногідрат вивантажують (6). Залишкову вологість у продукті заліза сульфаті моногідраті (6), отриманому таким способом, можна контролювати шляхом контролю за зниженням тиску до P3 і отриманою відповідною температурою T3 у додатковій посудині під тиском (4).

У подальшому варіанті виконання винаходу додаткове регулювання залишкової вологості в заліза сульфаті моногідраті можливе також через те, що додаткова посудина під тиском (4) обладнана прямим або непрямим нагріванням, що означає, що температуру T3 можна підтримувати на постійному рівні або встановити шляхом нагрівання вищу температуру. Таким способом налиплий маточний розчин можна упарювати більш ефективно і досягти ще нижчої залишкової вологості заліза сульфату моногідрату (6). Відповідно до перебігу розчинності, додатковий заліза сульфат моногідрат так само кристалізується з маточного розчину, який все ще залишається налиплим, в результаті чого знову ж таки підвищується вихід і має місце вищеописана попередня агломерація.

Продукт заліза сульфат моногідрат (6), одержаний як описано вище, більш бажано має залишкову вологість щонайбільше 20% за масою, зокрема щонайбільше 10% за масою, і особливо більш бажано щонайбільше 5% за масою відносно загальної маси продукту. Вологість визначають як вільну воду висушуванням при 105 °C до постійної ваги.

Необов'язково одержаний продукт заліза сульфат моногідрат може бути в подальшому агломерований звичайними методами з використанням відомих зв'язувальних речовин, таких як

вода або розчин сульфату заліза і/або органічні зв'язувальні речовини, напр., на основі сахаридів або карбоксиметилцелюлози, де це застосовно.

Альтернативно спосіб згідно винаходу здійснюють таким чином, щоб одержаний продукт заліза сульфат моногідрат мав мінімальний вміст тривалентного заліза. Тривалентне залізо може утворюватись в ході процесу, якщо переважають окиснювальні умови. Більше того, продукт заліза сульфат моногідрат може містити тривалентне залізо, якщо початковий матеріал, заліза сульфат гептагідрат, вже містить тривалентне залізо. Тривалентне залізо може, наприклад, утворюватись під час виготовлення Суміші I (1), під час кристалізації заліза сульфату моногідрату в першій посудині під тиском (2), під час відокремлення заліза сульфату моногідрату від маточного розчину (3), або ж під час обробки у додатковій посудині під тиском (4).

Для мінімізації вмісту тривалентного заліза в продукті заліза сульфаті моногідраті можливі різноманітні заходи, вживані окремо або в комбінації:

- Додавання металічного заліза або інших придатних відновлювальних агентів під час виготовлення Суміші I (1) і/або під час утворення твердого заліза сульфату моногідрату (2),

- Додавання кислот (напр., сульфатної кислоти) або інших речовин для пригнічення окиснення під час виготовлення Суміші I (1) і/або під час утворення твердого заліза сульфату моногідрату (2),

- Введення неокиснювального газу, такого як азот, або ж пари, такої як водяна пара, під час виготовлення Суміші I (1), під час утворення твердого заліза сульфату моногідрату (2), відокремлення (3) або обробки у додатковій посудині під тиском (4).

Наприклад, Суміш I, виготовлена на першій стадії (Стадія а)), містить сульфатну кислоту. Концентрація сульфатної кислоти в Суміші I може становити до 60% за масою сульфатної кислоти. Для технічного варіанту виконання концентрація сульфатної кислоти в Суміші I переважно знаходиться в діапазоні до щонайбільше 35% за масою, більш бажано до 20% за масою, зокрема до 10% за масою, і особливо переважно від 0,1 до 4,0 % за масою. Оскільки розчинність сульфату заліза, як відомо, в цілому знижується з підвищенням концентрації сульфатної кислоти (див. Фігуру 1), то цей конкретний варіант виконання зумовлює, з одного боку, вищий вихід заліза сульфату моногідрату, а з іншого боку - меншу частку розчиненого заліза, що залишається в маточному розчині (Розчині II). Більше того, присутність сульфатної кислоти частково інгібує або повністю попереджає небажане окиснення двовалентного заліза, як під час виготовлення Суміші I (Стадія а)), так і під час утворення твердого заліза сульфату моногідрату (Стадія b)) і під час відокремлення заліза сульфату моногідрату.

Крім цього, до Суміші I додатково можуть бути додані добавки, що попереджають окиснення, такі як натрію сульфід або, наприклад, сульфідна кислота або сульфатна кислота, натрію дитіоніт, натрію тіосульфат, натрію гідроксиметансульфінат і, наприклад, аскорбінова кислота або сорбінова кислота. Як правило, кількість добавки менша, ніж 5% за масою, більш бажано менша, ніж 3% за масою, і особливо бажано менша, ніж 1% за масою відносно загальної маси Суміші I.

Вміст тривалентного заліза у продукті заліза сульфаті моногідраті більш бажано становить щонайбільше 10% за масою, зокрема щонайбільше 3% за масою, і особливо бажано менш ніж 1% за масою відносно загального вмісту заліза.

В окремому варіанті виконання Розчин II (5) можуть принаймні частково повертати в бак (1).

В розробленому варіанті виконання винаходу більшу частину заліза, що залишилось у Розчині II (5), так само регенерують. З цією метою Розчин II (5), який не повернули у бак (1), подають в окиснювальний реактор. В окремому варіанті виконання окиснювальний реактор має конструкцію, що здатна витримувати тиск, та працює під повітрям або киснем. Крім цього, для сприяння окисненню можна додавати добавки, такі як солі (напр., NaCl) і/або лужні речовини (напр., NaOH) і/або каталізатори окиснення, напр., на основі оксидів (напр., оксид церію, оксид мангану). Температуру більш бажано встановлюють на рівні більш ніж 25 °C, зокрема від 70 °C до 300 °C, особливо більш бажано від 140 °C до 160 °C. Під час окиснення утворюються гідроксиди і/або оксиди заліза, а також Розчин III, який практично не містить заліза після відокремлення твердих речовин. В рамках винаходу "практично не містить заліза" означає, що загальний вміст заліза менший, ніж 0,5% за масою.

Одержаний згідно винаходу заліза сульфат моногідрат може бути використаний у відомий спосіб, напр., як добавка у виробництві корму для тварин і добрив, для очищення води, як відновлювальний агент, зокрема для відновлення хромату в цементі. Існує також можливість подальшої переробки на пігменти на основі оксидів заліза, або виробництва сульфатної кислоти випалювальними методами.

Одержаний згідно винаходу оксид і/або гідроксид заліза в цілому можна використовувати у процесах десульфурізації, а також для виробництва пігментів на основі оксидів заліза або виробництва чавуну.

Приклади

5 Спосіб згідно винаходу проілюстровано нижче на основі типових матеріальних балансів, не маючи на меті обмежити ними винахід.

Приклад 1:

10 Спершу використовують 1000 кг заліза сульфату гептагідрату та 180 кг води для виготовлення перенасиченого водного розчину заліза сульфату гептагідрату, вміст заліза сульфату в якому становить приблизно 41% за масою, а розрахований вміст заліза - приблизно 180 кг (Суміш I). Концентрація сульфатної кислоти становить 0,6% за масою.

15 Суміш I нагрівають до 65 °C та подають у посудину під тиском з нагріванням. У посудині під тиском підіймають температуру до 160 °C, при цьому розвивається тиск приблизно 6 бар. Протягом нагрівання, згідно кривої розчинення, в осад випадає заліза сульфат моногідрат у кількості приблизно 522 кг, що відповідає приблизно 172 кг заліза.

20 Заліза сульфат моногідрат відокремлюють разом з налиплим маточним розчином як фільтрувальний осад у здатному витримувати тиск обертовому барабанному фільтрі в умовах підвищених тиску і температури. В таких умовах залишається приблизно 658 кг збідненого на залізо розчину з вмістом заліза близько 8 кг (Розчин II). Залишкова вологість відокремленого заліза сульфату моногідрату знаходиться в області 15% за масою, вміст тривалентного заліза становить менш ніж 1,7% за масою.

В результаті примусового миттєвого випаровування, що відбувається, коли тиск пізніше знижується до тиску навколишнього середовища у шнеку-змішувачі з паровим обігрівом, залишкова вологість знижується до 8% за масою.

25 З метою подальшого зниження вмісту заліза в Розчині II на наступній стадії до Розчину II додають приблизно 36% розчину NaCl. Додана кількість 85 кг NaCl розрахована зі стехіометрично необхідної кількості відносно вмісту сульфату в маточному розчині та використовується в 10%-му надлишку. Після цього Розчин II, що містить NaCl, подають у здатний витримувати тиск окиснювальний реактор з нагріванням. Залізни складники, присутні в Розчині II, окиснюють шляхом додавання нагрітого повітря. В умовах приблизно 140-160 °C та приблизно 5-6 бар, при ступені перетворення приблизно 80%, утворюються гідроксид заліза та оксид заліза (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) як тверді речовини, в кількості приблизно 10 кг (у перерахунку на оксид заліза), що відповідає приблизно 6 кг заліза.

35 Залишаються стічні води (Розчин III) у кількості приблизно 796 кг, в яких міститься приблизно 2 кг розчиненого заліза, що відповідає вмісту заліза приблизно 0,25% за масою.

Таким чином, спосіб згідно винаходу дозволяє перетворити приблизно 96% за масою заліза з використаного заліза сульфату гептагідрату на заліза сульфат моногідрат, а також, в особливому варіанті виконання, регенерувати ще приблизно 3% за масою заліза у вигляді оксиду заліза і/або гідроксиду заліза.

40 Приклад 2:

Якщо умови Прикладу 1 модифікувати в тому, що концентрація сульфатної кислоти у початковій суспензії становитиме 2,2% за масою, то досягається вміст тривалентного заліза у заліза сульфаті моногідраті менш ніж 0,9% за масою.

Приклад 3:

45 Умови Прикладу 1 модифікують в тому, що осад на обертовому барабанному фільтрі піддають тиску парою, перегрітою на 15 °C. Це знижує залишкову вологість відокремленого заліза сульфату моногідрату перед зниженням тиску до 9% за масою. Під час наступного зниження тиску до тиску навколишнього середовища у шнеку-змішувачі залишкову вологість знижують до 4% за масою в результаті миттєвого випарування.

50

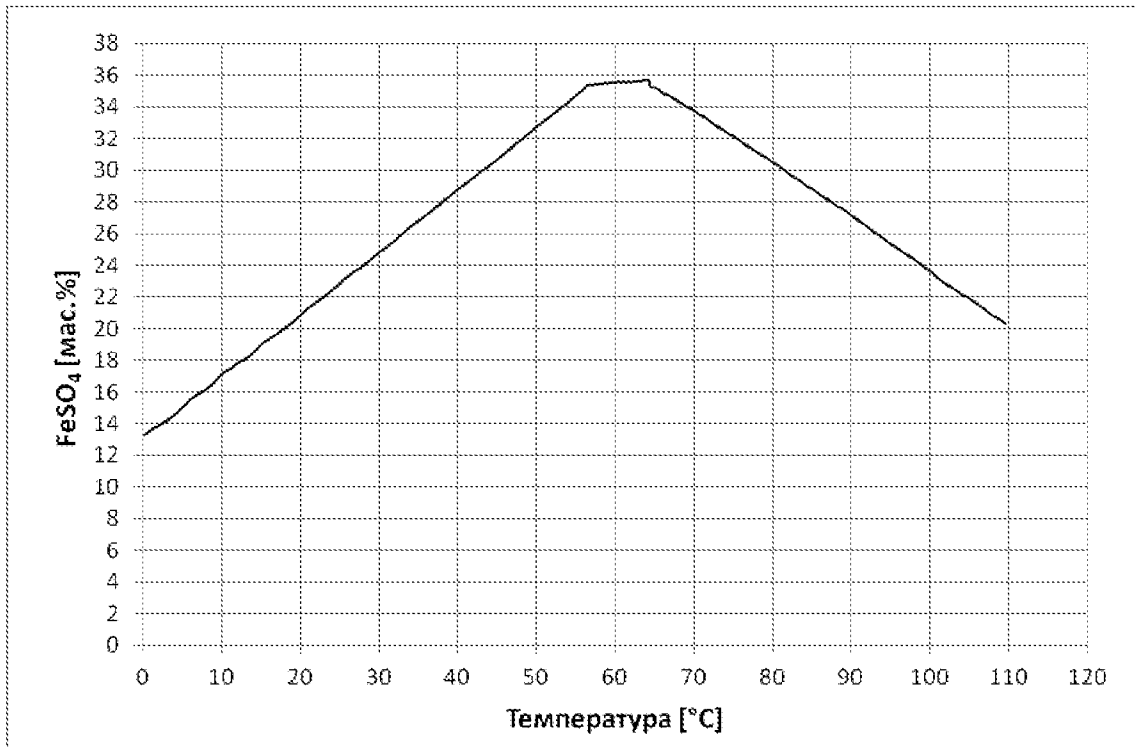
#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб переробки гептагідрату сульфату заліза, у якому виконують наступні стадії:

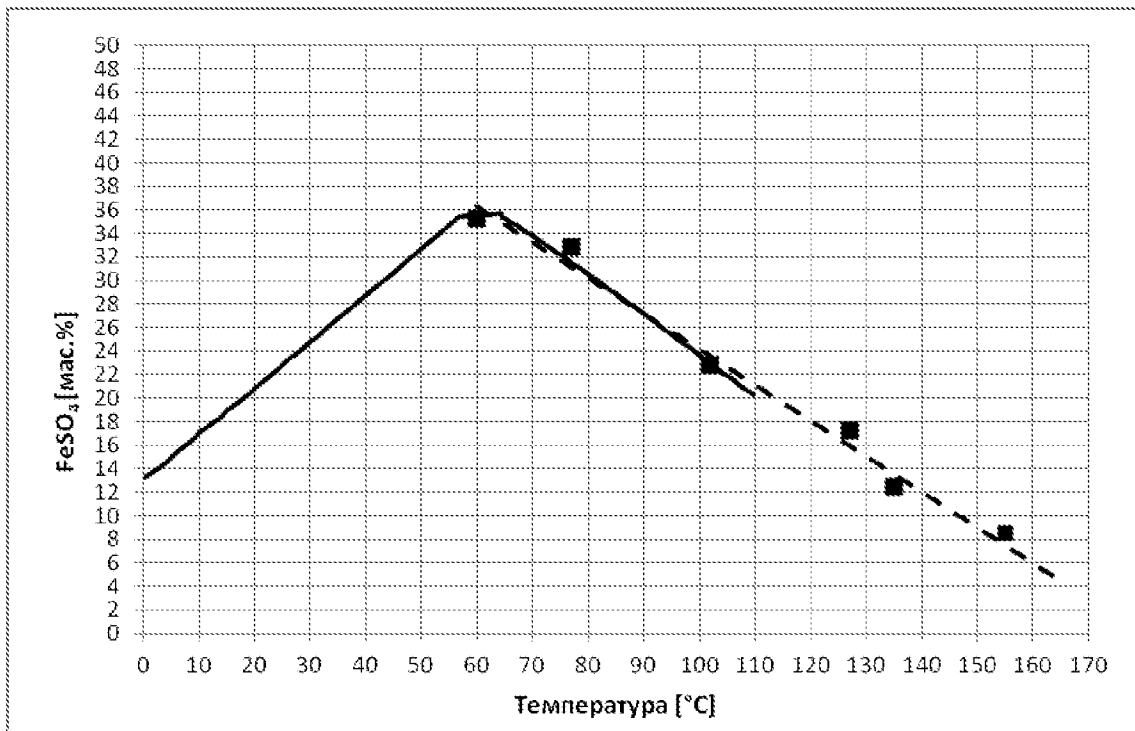
55 а) готують в ємності суміш I, що містить водний розчин або суспензію гептагідрату сульфату заліза,

б) перемішують суміш I у першу посудину під тиском та нагрівають суміш I до температури T1, яку встановлюють вищою за температуру кипіння суміші I за атмосферного тиску, з встановленням тиску P1 і одержанням моногідрату сульфату заліза у вигляді твердої речовини і розчину II,

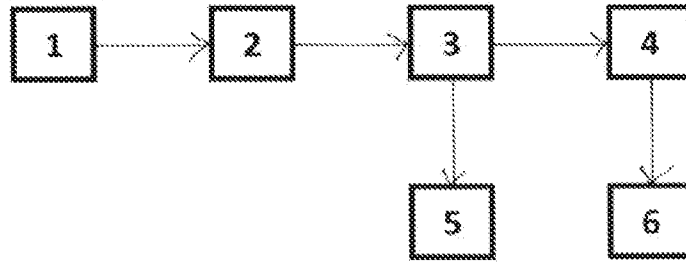
- с) виділяють тверду речовину моногідрату сульфату заліза з розчину II, необов'язково у другій посудині під тиском при температурі T2, яка щонайменше відповідає температурі T1, і тиску P2, який щонайменше відповідає тиску P1, з одержанням виділеної твердої речовини моногідрату сульфату заліза, що складається з моногідрату сульфату заліза і залишкової кількості розчину II,
- 5 д) подають виділену тверду речовину моногідрату сульфату заліза в третю посудину під тиском P3, який встановлюють нижчим за P2, при цьому температуру твердої речовини моногідрату сульфату заліза, яку подають у третю посудину під тиском, встановлюють вищою за температуру кипіння розчину II при тиску P3, в результаті чого на стадії d) температура
- 10 твердої речовини моногідрату сульфату заліза знижується до температури T3, яка відповідає тиску P3, причому на стадії d) одержують продукт моногідрату сульфату заліза.
2. Спосіб за п. 1, у якому на стадії b) здійснюють нагрівання до температури вище 110 °С, переважно до температури від 135 до 300 °С і особливо переважно до температури від 140 до 160 °С.
- 15 3. Спосіб за п. 1 або п. 2, у якому на стадії с) подають перегріту пару або гарячий газ при температурі не нижче температури T1.
4. Спосіб за п. 3, у якому температура перегрітої пари або гарячого газу є до 100 °С вищою за температуру T1, переважно до 60 °С вищою, більш переважно до 20 °С вищою.
5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, у якому друга посудина під тиском забезпечена системою нагрівання.
- 20 6. Спосіб за п. 1, у якому третя посудина під тиском забезпечена системою нагрівання.
7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, у якому перша посудина під тиском і друга посудина під тиском є однією і тією ж самою посудиною.
8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, у якому наприкінці стадії d) залишкова вологість твердої речовини моногідрату сульфату заліза не перевищує 20 мас. %, більш переважно 10 мас. % і найбільш переважно 5 мас. % відносно загальної маси твердої речовини.
- 25 9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, у якому наприкінці стадії d) вміст тривалентного заліза в твердій речовині моногідрату сульфату заліза не перевищує 10 мас. %, більш переважно 3 мас. % і найбільш переважно 1 мас. % відносно загального вмісту заліза.
- 30 10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-9, у якому після закінчення стадії d) здійснюють агрегацію твердої речовини моногідрату сульфату заліза.
11. Спосіб за п. 10, у якому при агрегації використовують неорганічну або органічну зв'язувальну речовину, переважно вибрану з поміж таких як вода, розчин сульфату заліза, зв'язувальні речовини на основі сахаридів або карбоксиметилцелюлози.
- 35 12. Спосіб за будь-яким з пп. 1-11, у якому розчин II принаймні частково повертають у ємність стадії а).
13. Спосіб за будь-яким з пп. 1-12, у якому після стадії d) виконують:
- е) подачу розчину II в окиснювальний реактор, подачу повітря або кисню і, за необхідності, застосування добавок,
- 40 ф) регулювання температури в діапазоні вище 25 °С, переважно в діапазоні від 70 до 300 °С, найбільш переважно в діапазоні від 140 до 160 °С, з випаданням в осад оксиду заліза та/або гідроксиду заліза і утворенням розчину III, який практично не містить заліза,
- г) відділення оксиду заліза та/або гідроксиду заліза.
14. Спосіб за п. 13, у якому на стадії е) як добавки використовують солі, лужні речовини або каталізатори окиснення.
- 45 15. Спосіб за п. 13 або 14, у якому окиснювальний реактор виконаний з герметичною конструкцією і, за необхідності, обладнаний системою нагрівання.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фіг. 3

---

Комп'ютерна верстка В. Юкін

---

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,  
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601