



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 140926

(51) Int. Cl.² C 01 G 49/14

(21) Patentsøknad nr. 762363

(22) Inngitt 07.07.76

(23) Løpedag 07.07.76

(41) Alment tilgjengelig fra 11.01.77

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 03.09.79

(30) Prioritet begjært 09.07.75, Frankrike, nr. 7521556

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for oksydering av jern (II) sulfat i vandig svovelsyreløsning til jern (III) sulfat

(71)(73) Søker/Patenthaver ALUMINIUM PECHINEY,
28, rue de Bonnel,
F-69003 Lyon,
Frankrike.

(72) Oppfinner JOSEPH COHEN, Gardanne,
PIERRE MAUREL, Aix-en-Provence,
Frankrike.

(74) Fullmektig Siv.ing. Henrik Levkowitz,
J.K. Thorsens Patentbureau, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner BRD (DE) utl. skrift nr. 1145598 (12h 49/14)
USA (US) patent nr. 1047826 (23-126), 1430551
(23-126)

Foreliggende oppfinnelse angår oksydering av jern som foreligger i form av jern(II)sulfat i en vandig løsning med innhold av store mengder fri svovelsyre og eventuelt aluminiumsulfat.

Jern(II)-salter anses vanligvis å være lett å oksydere i nærvær av vann, således at de lett kan omformes til jern(III)-salter. På den annen side er disse salter forholdsvis godt løsbare i løsninger av ovenfor angitt type som inneholder betraktelige mengder av fri svovelsyre.

Den takt hvormed jern(II)sulfat i vandig løsning kan oksyderes er imidlertid vesentlig nedsatt hvis løsningen også inneholder klorider eller sulfater (encyclopedia of Chemical Technology, bind 8, side 64, utgave 1952. Kirk & Othmer, The interscience Encyclopedia Inc. New York).

I den nye "Traite de Chimie Minérale, bind XVIII, sidene 10 og 81, Masson & Cie., Paris, er det angitt at jern(II)sulfat i kontakt med luft og rent vann frembringer et grunnleggende jern(III)sulfat, nemlig $\text{Fe} \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ samt svovelsyre, men også at nærvær av et overskudd av svovelsyre hindrer jern(II)sulfat fra å bli hydrolysert (hydrolyse ville føre til dannelse av et lett oksyderbart sulfat $\text{Fe}_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot \text{OH}$).

140926

2

Hvis en vandig løsning med innhold av 400 g/l H_2SO_4 og 7,2 g/l FeO bringes i intim kontakt med oksygen ved $70^\circ C$, vil faktisk 94% av det foreliggende jerninnhold fremdeles befinne seg i jern(II)-tilstand en time senere, og 91% vil fremdeles være i denne tilstand etter to timer. Nærvær av andre sulfater i løsningen vil bare sinke oksyderingen ytterligere.

En industriell prosess for oksydering av jern(II) til jern(III) kan ikke utføres på grunnlag av en sådan langsom reaksjon, og den nettopp nevnte fremgangsmåte for oksydering av en løsning som inneholder jern(II)sulfat, fri svovelsyre og eventuelt andre sulfater ved hjelp av lufttilførsel kan ikke betraktes som en industriell prosess.

I forbindelse med foreliggende oppfinnelse er det gjort den overraskende oppdagelse at oksydering av det foreliggende jern(II)-sulfat i en vandig løsning som også inneholder betraktelig eller til og med store mengder av fri svovelsyre, samt eventuelt en stor andel av aluminiumsulfat og muligens også mindre mengder av forskjellige ytterligere sulfater, særlig alkaliske sulfater, vil kunne finne sted meget raskt hvis løsningen også inneholder saltsyre, selv om dette er en reduserende forbindelse.

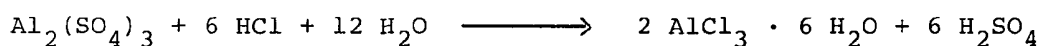
Oppfinnelsen gjelder således en fremgangsmåte for oksydering av jern(II)sulfat oppløst i en vandig løsning som inneholder 250 - 600 g/l svovelsyre, til jern(III)sulfat ved hjelp av en oksygenholdig gass og en katalysator, idet fremgangsmåtens særtrekk i henhold til oppfinnelsen består i at løsningen tilsettes saltsyre som katalysator i en mengde på 60 - 250 g/l og deretter bringes i intim kontakt med den oksygenholdige gass.

Ved uttrykket "en oksygenholdig gass" forstås her rent oksygen, ozon eller gassblandinger med vesentlig innhold av oksygen, f.eks. luft.

Temperaturen for den reaksjon som finner sted er ikke kritisk. Det foretrekkes imidlertid å arbeide ved moderate eller lave

temperaturer, f.eks. mellom romtemperatur og omkring 50°C, hvor løsbarheten av HCl i svovelsyreløsninger er forhøyet.

Reaksjonen kan utføres kontinuerlig eller diskontinuerlig og oksyderingen av jern finner sted meget raskt. I tilfeller hvor den løsning som skal behandles, inneholder aluminiumsulfat som kan være gjenstand for dobbelt spaltning, f.eks. ved reaksjonen:



ledsaget av krystallisasjon av heksahydrert aluminiumklorid, må den tilførte mengde saltsyre overskride den mengde som er påkrevet for dobbelt spaltning i sådan grad at den frembragte væske vil inneholde fra 60 - 250 g/l HCl.

En sådan fremgangsmåte kan f.eks. benyttes i en prosess hvor en aluminiumholdig substans med innhold av jern som i det minste delvis befinner seg i jern(II)-tilstand, reagerer med svovelsyre uten noen oksydering før denne reaksjon, og danner en svovelholdig løsning som hovedsakelig inneholder aluminiumsulfat og jern(II)sulfat. Hvis en sådan løsning behandles for å oppnå utfelling av aluminiumklorid, vil det utfelte materiale bli forurenset av jern(II)- eller jern(III)-ioner som er nærværende i modervæsken, samt eventuelt også av jern(II)klorid som utfelles samtidig som aluminiumklorid. Selv om størstedelen av det jern som er nærværende i modervæsken kan elimineres ved gjentatte vaskeprosesser, vil dette ikke kunne fjerne den utfelte jern(II)klorid. Forurensning med jern(II)-salter kan unngås hvis vedkommende jern(II)-salt oksyderes til løselig jern(III)-salt, en prosess som lett kan utføres ved hjelp av oppfinnelsens fremgangsmåte.

Fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse gjør det mulig å oppnå påfølgende fjerning av jernet i form av dobbelt jern(III)sulfat og kaliumsulfat.

140926

4

EKSEMPEL 1.

Løsningen som skulle behandles, inneholdt 6,5 g/l FeO og 485 g/l fri svovelsyre, og befant seg ved en temperatur på 40°C. 155 g/l HCL ble tilsatt. Løsningen ble så bragt til å strømme i lukket krets i et venturirør sammen med rent oksygen i en første forsøksutførelse samt med luft i andre tilsvarende utførelser. En time senere ble det funnet at jernet var fullstendig oksydert til jern(II)-tilstand.

EKSEMPEL 2.

En løsning av heksahydrert aluminiumklorid befant seg i en løsning med følgende sammensetning:

H ₂ SO ₄ (fritt)	486 g/l
Al ₂ O ₃	3,37 g/l i sulfatform
Fe ₂ O ₃ (totalt)	10,9 g/l
Fe ⁺⁺ uttrykt som Fe ₂ O ₃	7,3 g/l
K ₂ O	16,2 g/l
TiO ₂	1,55 g/l
HCl	156 g/l

Denne løsning ble behandlet med en gass som inneholdt oksygen, i en time ved 40°C. Etter denne tid viste det seg at moderløsningen bare inneholdt spor av jern i jern(II)-tilstand.

PATENTKRAV.

Fremgangsmåte for oksydering av jern(II)sulfat oppløst i en vandig løsning som inneholder 250 - 600 g/l svovelsyre, til jern(III)sulfat ved hjelp av en oksygenholdig gass og en katalysator.

k a r a k t e r i s e r t v e d at løsningen tilsettes salt-syre som katalysator i en mengde på 60 - 250 g/l og deretter bringes i intim kontakt med den oksygenholdige gass.