

**УКРАЇНА****(19) UA (11) 115327 (13) C2****(51) МПК (2017.01)****C01D 3/26 (2006.01)****C25B 1/00****C25C 1/06 (2006.01)****B01J 19/18 (2006.01)****B01J 19/24 (2006.01)**

**МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ**

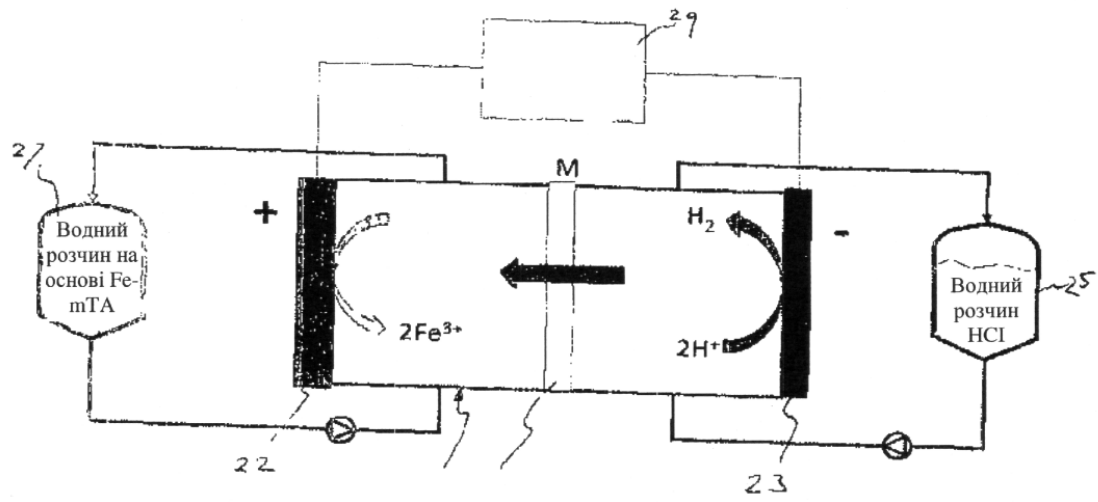
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2014 11506	(72) Винахідник(и):	Баккенес Хендрікус Вільхельмус (NL), Хезен Віллем Фердінанд (NL)
(22) Дата подання заявки:	27.03.2013	(73) Власник(и):	АКЦО НОБЕЛЬ КЕМІКАЛЗ ІНТЕРНЕСНЛ Б.В., Stationsstraat 77, NL-3811 MH Amersfoort, The Netherlands (NL)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.10.2017	(74) Представник:	Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	12162533.9, 12162544.6, 61/619,997, 61/620,033	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2010/139587 A1, 09.12.2010 WO 02/081600 A2, 17.10.2002 WO 2006/048407 A1, 11.05.2006 US 2010/056732 A1, 04.03.2010 US 4113588 A, 12.09.1978
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	30.03.2012, 30.03.2012, 04.04.2012, 04.04.2012		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP, EP, US, US		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.04.2015, Бюл.№ 7		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.10.2017, Бюл.№ 20		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/EP2013/056458, 27.03.2013		

(54) СПОСІБ І УСТАНОВКА ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ РОЗЧИНІВ АГЕНТІВ, ЯКІ ЗАПОБІГАЮТЬ ЗЛИПАННЮ**(57) Реферат:**

Спосіб і дозуюча установка (1) для виготовлення розчину агента, який запобігає злипанню, де концентрат агента, який запобігає злипанню, циркулюють в контурі (6), і потім концентрат розбавляють водою, утворюючи розчин. Потік концентрату може виходити з циркуляційного контуру (6) і змішуватися з потоком води. Одержаний розчин може потім надходити у другий циркуляційний контур (12). Потік розчину може виходити з другого циркуляційного контуру для дозування в задану кількість солі.

UA 115327 C2



Фиг. 2

Даний винахід стосується способу виготовлення і дозування розчину агента, який запобігає злипанню, зокрема, для солі, такої як хлорид калію або хлорид натрію. Він також стосується видавальної установки для виготовлення, вимірювання і видачі агента, який запобігає злипанню.

Хлорид натрію виявляє тенденцію до утворення крупних агломерованих мас при впливі вологи, зокрема, протягом тривалих періодів зберігання. Ці затверділі маси звичайно називаються агломерати (грудки). Агент, який запобігає злипанню, як правило, додають в сіль, щоб запобігти агломерації. Класичні агенти, які запобігають злипанню, включають фероціанід натрію і фероціанід калію. Внаслідок вмісту азоту і внаслідок слідів заліза, що утворюються в оброблених розчинах солей, була запропонована заміна цих агентів, які запобігають злипанню, сіллю заліза гідроксиполікарбонової кислоти, причому вищезазначена гідроксиполікарбонова кислота переважно являє собою суміш винних кислот, яка включає мезовинну кислоту (див., наприклад, міжнародну патентну заявку WO 2000/059828). Сіль заліза суміші винних кислот, що включає певну кількість мезовинної кислоти, далі називається також терміном "агент, який запобігає злипанню, на основі солі Fe^{3+} мезовинної кислоти" або "агент, який запобігає злипанню, що містить сіль Fe^{3+} мезовинної кислоти". Сіль Fe^{3+} мезовинної кислоти далі скорочено називається "FeMTA". Міжнародна патентна заявка WO 2010/139587 також описує такий агент, який запобігає злипанню, на основі солі Fe^{3+} мезовинної кислоти.

Агенти, які запобігають злипанню, для солі (наприклад, хлориду калію, переважно хлориду натрію), як правило, розчиняються у воді і містяться в формі водних розчинів перед їх видачею в задану кількість солі. Наприклад, агенти, які запобігають злипанню, на основі FeMTA, як правило, надходять як водні концентрати, в яких концентрація Fe становить приблизно від 2 до 5 мас. %. Агент, який запобігає злипанню, потім виготовляють, використовуючи розбавлення водою. Коли агент, який запобігає злипанню, видається в сіль, концентрація Fe, як правило, становить менше, ніж приблизно 2 мас. %, наприклад, знаходиться в інтервалі від 0,5 до 1,5 мас. %, становлячи, наприклад, приблизно 0,6 мас. % відносно сумарної маси розчину. Інші концентрації можна також використовувати, якщо це бажано.

Після того, як виходить розчин, що має бажану концентрацію і бажане значення pH, цей водний розчин дозується і розпилюється або виливається на сіль.

Дозування агента, який запобігає злипанню, на сіль переважно являє собою безперервний процес. Переважно розчин агента, який запобігає злипанню, виливають або розпилюють на сіль, яка безперервно надходить за допомогою конвеєра. Для одержання рівномірного розподілу агента, який запобігає злипанню, на солі потрібне безперервне надходження розчину агента, який запобігає злипанню, що має бажану концентрацію. Однак агент, який запобігає злипанню, як правило, виробляється поза місцем його застосування і, таким чином, надходить на це місце в періодичному режимі. Щоб забезпечувати безперервне надходження розчину агента, який запобігає злипанню, вищезазначений розчин, як правило, міститься в резервуарі, з якого виходить безперервний потік для дозованого нанесення на сіль. Вищезазначений резервуар поповнюється на регулярній основі. Для збереження гомогенності розчину цей розчин перемішують.

Після виготовлення водного розчину агента, який запобігає злипанню, на основі FeMTA або переважно водного розчину FeMTA, як правило, приблизно від 1 до 3 мас. % і переважно від 2 до 3 мас. % заліза, яке міститься в розчині, являє собою Fe^{2+} , а інша маса являє собою Fe^{3+} . Fe^{2+} виявляє тенденцію до осадження, утворюючи мезотартрат $\text{Fe}(\text{II})$ (далі також називається комплекс $\text{Fe}(\text{II})$ мезовинної кислоти або сіль $\text{Fe}(\text{II})$ мезовинної кислоти) внаслідок його низької розчинності. Таким чином, Fe^{2+} видаляється з розчину, і його рівновага забезпечує відновлення Fe^{3+} з утворенням свіжого Fe^{2+} . Отже, деяка кількість винної кислоти окислюється, утворюючи щавлеву кислоту й інші продукти розкладання, такі як CO_2 . Цей повільний процес розкладання зменшує концентрацію розчиненого FeMTA з плином часу і, отже, ефективність розчину агента, який запобігає злипанню. Аналогічні проблеми виникають і у випадку інших агентів, які запобігають злипанню, включаючи солі заліза органічних кислот, що містять компонент заліза(III) і компонент заліза(II), що має меншу розчинність, ніж вищезазначений компонент заліза(III).

Було виявлено, що перемішування водного розчину такого агента, який запобігає злипанню, наприклад, агента, який запобігає злипанню, на основі FeMTA, з метою збереження гомогенного стану при зберіганні в резервуарі є небажане, оскільки в процесі перемішування, в розчин надходить повітря, яке чинить несприятливий вплив на стійкість розчину, оскільки Fe^{3+} в більшому ступені окислюється до Fe^{2+} .

Таким чином, задача даного винаходу полягає в тому, щоб запропонувати спосіб і дозуючу установку для виготовлення стійкого водного розчину агента, який запобігає злипанню, для солі,

такої як, наприклад, хлорид калію і переважно хлорид натрію, причому вищезазначений розчин повинен бути гомогенним відносно концентрації й існувати в формі, готовій для нанесення на сіль в безперервному режимі. Як згадано вище, агент, який запобігає злипанню, переважно являє собою агент, який запобігає злипанню, що містить сіль заліза органічної кислоти, включаючи компонент заліза(III) і компонент заліза(II), який має меншу розчинність, ніж вищезазначений компонент заліза(III). Переважніше, він являє собою агент, який запобігає злипанню, на основі FeMTA.

Задачі даного винаходу вирішує спосіб виготовлення розчину агента, який запобігає злипанню, в якому концентрат агента, який запобігає злипанню, циркулює в циркуляційному контурі, і концентрат потім розбавляється водою для одержання розчину. Одержаний розбавлений розчин переважно має концентрацію, яка потрібна для безпосереднього дозування на сіль. Вищезазначений агент, який запобігає злипанню, переважно включає сіль Fe³⁺ мезовинної кислоти.

Переважно вищезазначений циркуляційний контур включає перший резервуар або буферний резервуар, в якому міститься водний концентрат агента, який запобігає злипанню.

Було виявлено, що водний розчин агентів, які запобігають злипанню, згідно з даним винаходом (тобто водний розчин, який присутній в формі концентрату, а також водний розчин, який присутній в формі розчину, що має придатну концентрацію для його дозування на сіль), зокрема, розчин на основі FeMTA, зберігає вищу стійкість і однорідність в процесі постійної циркуляції відповідно до даного винаходу.

Особливо хороші результати виходять, якщо постійно циркулюючий концентрат охолоджується до температури нижче кімнатної температури, що становить наприклад, менше, ніж 20 °C, зокрема не більше, ніж 15 °C.

Було виявлено, що стійкість концентрату додатково підвищується, якщо зменшується вміст кисню в атмосфері циркуляційного контуру. Таким чином, циркуляційний контур повинен переважно мати інертну внутрішню атмосферу, в якій вміст кисню становить менше, ніж 5 об. %, наприклад, менше, ніж 1 об. % або менше, ніж 0,2 об. % відносно газоподібного внутрішнього вмісту, що міститься всередині циркуляційного контуру. У такому випадку ще менше іонів Fe²⁺ окислюються до Fe³⁺, і осадження мезотартрату Fe(II) запобігається щонайменше частково. Таким чином, FeMTA ефективно стабілізується. У першому циркуляційному контурі переважно присутній атмосферний тиск.

Потік концентрату може виходити з циркуляційного контуру і змішуватися, переважно в безперервному режимі, з потоком води для одержання водного розчину агента, який запобігає злипанню. Вищезазначену воду можна одержувати з будь-якого джерела води, що традиційно використовується для виготовлення водних розчинів агентів, які запобігають злипанню. Використовується переважно вода з каналів, траншей або ставків, переважніше вода з озер або рік, і найбільш переважно ґрунтова вода. Хоча це менш переважно, морську воду або розчин солі можна також використовувати для розбавлення концентрату.

Змішування потоків концентрату і води робить можливим одержання бажаного ступеня розбавлення з високою точністю. Співвідношення швидкостей потоку води і потоку концентрату може становити, наприклад, від 1:1 до 9:1, зокрема від 2:1 до 7:1. Таке співвідношення швидкостей потоків є особливо придатним для розчинів FeMTA. Можна також використовувати й інші співвідношення швидкостей потоків, якщо це бажано.

Для підвищення якості розчину агента, який запобігає злипанню, можна використовувати джерело води, в якій практично відсутні суспендовані тверді речовини (зокрема, метали) і органічний матеріал, і в якого питома провідність переважно становить менше, ніж 20 мкСм/см, такий як, наприклад, дистильована вода.

Особливо хороші результати виходять, якщо температура води становить менше, ніж 40 °C, і переважно менше, ніж 15 °C.

Концентрат агента, який запобігає злипанню, згідно з даним винаходом, який циркулює в контурі (6), як правило, містить щонайменше 1,0 мас. % заліза (тобто сумарної кількості Fe²⁺ і Fe³⁺), переважно щонайменше 2,0 мас. % заліза і найбільш переважно щонайменше 3,5 мас. % заліза відносно сумарної маси вищезазначеного концентрату. Як правило, концентрат містить не більше, ніж 20 мас. % заліза, переважно не більше, ніж 4,5 мас. % заліза і найбільш переважно не більше, ніж 4,0 мас. % заліза відносно сумарної маси вищезазначеного концентрату. У випадку концентрату, що містить FeMTA, концентрація заліза переважно становить приблизно від 1 до 5 мас. % відносно сумарної маси вищезазначеного концентрату.

Після розбавлення концентрату водою виходить розчин, який, як правило, містить щонайменше 0,2 мас. % заліза (тобто сумарної кількості Fe²⁺ і Fe³⁺), відносно сумарної маси вищезазначеного розчину. Як правило, розчин після розбавлення водою містить не більше, ніж

2,5 мас. % заліза, переважно не більше, ніж 1,5 мас. % заліза і найбільш переважно не більше, ніж 0,7 мас. % заліза відносно сумарної маси вищезазначеного розчину. У випадку розчину, що містить FeMTA, концентрація заліза, як правило, знаходиться в інтервалі від 0,2 до 5 мас. % відносно сумарної маси вищезазначеного розчину.

5 Згідно з конкретним варіантом здійснення, розбавлений розчин потім надходить у другий циркуляційний контур, де розбавлений розчин тимчасово міститься до його видачі. Вищезазначений другий циркуляційний контур переважно включає другий резервуар або буферний резервуар, в якому міститься розбавлений розчин.

10 Крім того, на даній стадії стійкість розчину додатково підвищується, якщо розчин охолоджується до температури нижче кімнатної температури, що становить, наприклад, нижче 20 °C, зокрема не більше, ніж 15 °C, і/або якщо зменшується вміст кисню в атмосфері циркуляційного контуру. Другий циркуляційний контур переважно має інертну внутрішню атмосферу, в якій вміст кисню становить менше, ніж 5 об. %, наприклад, менше, ніж 1 об. % або менше, ніж 0,2 об. % відносно газоподібного внутрішнього вмісту, який міститься всередині

15 другого циркуляційного контуру. Тиск у другому циркуляційному контурі переважно являє собою атмосферний тиск.

Один або більше потоків розбавленого розчину можна випускати з другого циркуляційного контуру для дозування в задану кількість солі. Використання більше, ніж одного вихідного потоку підвищує надійність системи. Як розуміє фахівець в даній галузі техніки, пристрій не

20 потрібно виводити з експлуатації, якщо виникає проблема з одним з вихідних потоків в той час як можна як і раніше використовувати один або більше інших вихідних потоків. Якщо випускається більше, ніж один потік, це можна здійснювати одночасно або послідовно.

Розчин можна, наприклад, пропускати через один або більше статичних змішувачів. Статичний змішувач може бути встановлений, наприклад, вище за потоком відносно першого

25 циркуляційного контуру і нижче за потоком відносно точки, в якій змішуються потік води і потік концентрату.

Щоб спостерігати рівень pH розчину, потік розчину можна пропускати через одну або більше вимірювальних pH установок. Це дозволяє регулювати pH в тому випадку, якщо виміряний рівень pH виходить за межі заданого інтервалу. Придатні встановлювальні значення pH розчину

30 становлять, наприклад, від 3 до 5, наприклад, від 4 до 4,5. Рівень pH можна регулювати, наприклад, шляхом додавання розчину винної кислоти і/або хлористоводневої кислоти. Якщо рівень pH становить нижче 3, то рівень pH значення переважно регулюють шляхом додавання водного розчину гідроксиду натрію.

Як описано вище, у водних розчинах на основі FeMTA, Fe³⁺ виявляє тенденцію до відновлення до Fe²⁺, яке осаджується як мезотартратний комплекс Fe²⁺. Щоб протидіяти цьому, розчин переважно проходить стадію окислення, яке являє собою хімічне окислення або електролітичне окислення. Більш конкретно, іони Fe²⁺ у водному розчині FeMTA (або в будь-якому водному розчині на основі FeMTA), таким чином щонайменше частково окислюються, утворюючи Fe³⁺, і осадження комплексу Fe(II)MTA запобігається щонайменше значною мірою.

40 Таким чином, концентрація FeMTA може бути ефективно стабілізована. Потрібно зазначити, що стабілізація згідно з даним винаходом означає збереження ефективності (функціональності) розчину солі заліза органічної кислоти як агента, який запобігає злипанню, за допомогою збереження вищезазначеної солі заліза в розчині. Сіль заліза органічної кислоти (це переважно винна кислота, що містить певну кількість мезовинної кислоти) зберігається в розчині згідно з

45 даним винаходом за допомогою зменшення кількості компонента заліза(II), що має менш високу розчинність, за рахунок спрямування розчину щонайменше на часткове електролітичне окислення.

Стадію окислення згідно з даним винаходом можна здійснювати, наприклад, в циркуляційному контурі, як описано вище, і/або в періодичному режимі, використовуючи

50 приготований водний розчин на основі FeMTA. Стадія окислення переважно являє собою стадію електролітичного окислення.

Стадію електролітичного окислення можна здійснювати в одній або більше електролітичних комірках з анодом і катодом. Необов'язково анод і катод може розділяти, наприклад, пористий або непористий сепаратор. Пористий сепаратор може являти собою, наприклад, пористу

55 діафрагму, наприклад, пористе скло (наприклад, спечене скло), пористу полімерну або керамічну мембрану або нетканий пористий матеріал. Непористий сепаратор може являти собою, наприклад, мембрану, зокрема іонообмінну мембрану, таку як аніонообмінна мембрана або катіонообмінна мембрана.

Електролітична комірка може містити, наприклад, водний розчин від 1 до 3 M HCl як католіт.

60 Залежно від конфігурації електрохімічної комірки і сепаратора, що необов'язково

використовується, можна також використовувати альтернативні католіти, такі як водні розчини солей, включаючи хлорид натрію, сульфат натрію або будь-який інший придатний електроліт.

Анод може бути виготовлений з придатного матеріалу, який забезпечує селективне окислення Fe^{2+} без окислення інших частинок, які присутні у водній суміші, що містить FeMTA , і які не окислюються в даних технологічних умовах. Придатні матеріали включають, наприклад, платину, платинований титан, вуглець або покритий $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ титан (DSA°), або будь-який інший стійкий електродний матеріал.

Якщо електролітична комірка використовується без сепаратора, небажане відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} на катоді можна скоротити до мінімуму, наприклад, за допомогою використання катода з площею електродної поверхні, яка становить менше, ніж площа електродної поверхні анода. Площа поверхні катода може становити, наприклад, менше, ніж 50 %, наприклад, менше, ніж 20 %, наприклад, менше, ніж 2 % площі електродної поверхні анода. Як альтернатива або як доповнення, можна використовувати катод з матеріалу, який виявляє вищу селективність відносно інших реакцій, ніж до відновлення Fe^{3+} , наприклад, катод з матеріалу, який містить платину, який виявляє вищу селективність відносно відновлення H^+ до H_2 . Наступний можливий спосіб скорочення до мінімуму відновлення Fe^{3+} на катоді являє собою регулювання стану потоку таким чином, що тільки в невеликій мірі розчин на основі FeMTA (переважно розчин FeMTA) піддається катодному відновленню. Водний розчин на основі FeMTA може, наприклад, циркулювати вздовж анода однієї або більше щонайменше однієї електролітичної комірки, наприклад, через контур, що знаходиться в робочому з'єднанні з випуском для виходу водного розчину на основі FeMTA , наприклад, у видавальну установку і з випуском для надходження свіжого розчину на основі FeMTA .

Переважає щонайменше 50 мас. %, наприклад щонайменше 80 мас. % або щонайменше 95 мас. % Fe^{2+} в розчині окислюється до Fe^{3+} .

Електричний потенціал, який використовується в електролітичній комірці, можна тонко регулювати за допомогою стандартної оптимізації, щоб в максимальній мірі здійснювати окислення Fe^{2+} і скорочувати утворення побічних продуктів.

Якщо електролітична комірка включає сепаратор між анодом і катодом, анолітний простір між анодом і сепаратором однієї або більше електролітичних комірок може являти собою, наприклад, частину циркуляційного контуру. Анод може складати, наприклад, пористу структуру, яка являє собою частину циркуляційного контуру, через який переміщується анолітне текуче середовище. У такому випадку анод і сепаратор можуть бути повністю або частково розташовані один навпроти одного.

Даний винахід також стосується дозуючої установки для здійснення описаного способу. Для цієї мети дозуюча установка може включати циркуляційний контур, в якому перший впуск з'єднується з джерелом концентрату агента, який запобігає злипанню, другий впуск з'єднується з джерелом води й існує випуск для виходу розчину, причому вищезазначений циркуляційний контур додатково включає одну або більше установок, що вимірюють pH.

Необов'язково дозуюча установка може включати другий циркуляційний контур, до якого приєднується випуск першого циркуляційного контуру, причому другий циркуляційний контур включає одну або більше випускних ліній, по яких вийде потік розчину для введення у видавальний блок. Для збереження гомогенного розчину дозуюча установка може включати, наприклад, один або більше статичних змішувачів всередині і/або між і/або нижче за потоком відносно циркуляційних контурів.

Даний винахід також стосується дозуючої установки для виготовлення водного розчину агента, який запобігає злипанню, що включає циркуляційний контур і/або резервуар, що містить водний розчин агента, який запобігає злипанню, причому даний циркуляційний контур і/або резервуар включають щонайменше одну електролітичну комірку, як описано вище.

Далі даний винахід буде детально описаний з посиланням на супровідні креслення.

Фіг. 1 - схема видавальної установки згідно зі зразковим варіантом здійснення даного винаходу;

Фіг. 2 схематично представляє електролітичну комірку для використання у видавальній установці на фіг. 1.

Фіг. 1 представляє дозуючу установку 1 для виготовлення розчину на основі солі Fe^{3+} мезовинної кислоти (FeMTA), яка використовується як переважний агент, який запобігає злипанню, для солі. Дозуюча установка 1 включає перший резервуар 2, який з'єднаний або з'єднується з джерелом концентрату 3 через живильну лінію 4, що включає в себе насос 5. Перший резервуар 2 містить водний концентрат агента, який запобігає злипанню. Резервуар 2 становить частину першого циркуляційного контуру 6. Концентрат на основі FeMTA постійно циркулює через контур 6 за допомогою циркуляційного насоса 7.

Випускна лінія 8 виходить (відгалужується) з контуру 6 для переміщення частини потоку концентрату в статичний змішувач 9. Вище за потоком відносно статичного змішувача 9 випускна лінія води 10 відкрита у випускні лінії 8 для впускання демінералізованої води. У цій точці потік концентрату змішується з потоком демінералізованої води перед тим, як суміш надходить в статичний змішувач 9. Швидкості потоку концентрату і потоку води регулюються таким чином, що виходить розбавлений водний розчин, який має бажану концентрацію агента, який запобігає злипанню, за допомогою блока 30, що регулює густину. Потік води може мати швидкість, яка, наприклад, перевищує в 1-7 разів швидкість потоку концентрату на основі FeMTA.

Після проходження через статичний змішувач 9 розчин переміщується у другий резервуар або буферний резервуар 11, який становить частину другого циркуляційного контуру 12. Розбавлений водний розчин агента, який запобігає злипанню, безперервно циркулює через контур 12 за допомогою двох паралельних циркуляційних насосів 13, 14. Використовують два або більше насоси, щоб забезпечувати безперервний потік у видавальний блок. Насоси встановлені таким чином, що у випадку несправності одного насоса замість нього вступає в дію інший насос.

У зразковій конфігурації, яка подана на фіг. 1, з другим контуром 12 з'єднуються чотири випускні лінії 15 для переміщення розчину в чотири відповідні видавальні блоки 16. Кожна випускна лінія 15 закривається за допомогою клапана 17. Видавальні блоки 16 розбризкують або виливають водний розчин агента, який запобігає злипанню, на задану кількість солі, яка може, наприклад, переміщуватися вздовж відповідних видавальних блоків 16 за допомогою конвеєра або аналогічної транспортної лінії.

Ряд установок 18, 19, які вимірюють pH, встановлюють в першому контурі 6 і другому контурі 12, відповідно. На цих установках 18, 19, які вимірюють pH, рівень pH регулюється в тому випадку, якщо виміряний pH виходить за межі інтервалу, що становить від 3,5 до 4,0 для концентрованого розчину і від 4,0 до 4,5 для розбавленого розчину.

Як описано вище, протягом зберігання концентрованих і розбавлених водних розчинів на основі FeMTA, зокрема, концентрованих і розбавлених водних розчинів FeMTA частина Fe^{3+} , що міститься в них, відновлюється до Fe^{2+} . Після цього Fe^{2+} осаджується з розчину в формі мезотартратного комплексу Fe(II) . Для зниження ризику цього осадження водний розчин на основі FeMTA направляють на стадію електролітичного окислення, яка здійснюється в одній або більше електролітичних комірках. Фіг. 2 представляє таку електролітичну комірку згідно зі зразковим варіантом здійснення.

Електролітична комірка 21 включає анод 22 і катод 23. Анод 22 і катод 23 розділяє непориста іонообмінна мембрана 24.

Католіт циркулює між католітним резервуаром 25 і католітним простором 26 між катодом 23 і мембраною 24. У представленому прикладі католіт включає водний розчин від 1 до 3 М HCl.

Аналогічним чином, водний розчин на основі FeMTA циркулює між анолітним резервуаром 27 і анолітним простором 28 між анодом 22 і мембраною 24.

Джерело електроенергії 29 створює різницю електричних потенціалів між анодом 22 і катодом 23. На катоді 23 іони водню (H^+) електрохімічно відновлюються, утворюючи водень (H_2). Хлоридні іони (Cl^-) переміщуються з католітного простору 26 через іонообмінну мембрану 24 і анолітний простір 28 у напрямку до анода 22. На аноді 22 іони заліза(II) (Fe^{2+}) окислюються, утворюючи іони заліза(III) (Fe^{3+}).

При окисленні Fe^{2+} зменшується вміст Fe^{2+} і, отже, осадження мезотартрату Fe(II) . Таким чином, стабілізується вміст FeMTA у водному розчині.

Розчин на основі FeMTA можна випускати з резервуара, щоб дозувати в задану кількість солі, якщо це бажано, і розчин FeMTA можна поповнювати за рахунок свіжих надходжень.

Даний винахід додатково проілюстрований наступними прикладами.

Приклад 1

Електрохімічний реактор виготовляли у формі скляної склянки з двома вертикально розташованими графітовими анодними стрижнями діаметром 10 мм і висотою 50 мм і скляною трубкою діаметром 20 мм зі скляним припоєм в нижній частині і катодною дріткою сіткою, яка містить платину. Хлорсрібний електрод порівняння Ag/AgCl з насиченим розчином KCl встановлювали в анодний відсік поруч з одним з графітових анодів. Водний розчин на основі FeMTA, виготовлений згідно з прикладом 4а міжнародної патентної заявки WO 2010/139587, після кип'ятіння протягом 15 годин фільтрували перед електролізом, щоб видалити будь-який осаджений мезотартрат Fe(II) . У електрохімічний реактор вміщували задану кількість розчину на основі FeMTA. Рівень рідини в католітному відсіку зберігали нижче рівня рідини в анолітному відсіку за допомогою відкачування католіту з метою створення підсумкового потоку розчину на основі FeMTA з анолітного відсіку через спечене скло в католітний відсік. Анод і катод

- приєднували до джерела електроенергії постійного струму, і створювали електричний потенціал між анодом і катодом таким чином, що вимірний потенціал анода відносно електрода порівняння становив від +0,85 до +0,97 В. Вміст Fe(II) розчину вимірювали в зразках, що відбираються протягом електролізу, і відповідні результати представлені в таблиці. Оброблений аноліт залишався прозорим протягом більше, ніж одного тижня, показуючи, що FeMTA стабілізується за допомогою електрохімічної обробки.

Час (хвилин)	Анодний потенціал (В)	Вміст Fe(II) (% відносно сумарної маси заліза)
0	Не вимірювали	1,74
110	0,85	1,38
220	Не вимірювали	0,96
330	0,953	0,61
480	0,973	0,39

Приклад 2

- Водний розчин на основі FeMTA виготовляли згідно з описом в прикладі 1. Значення pH розчину становило 4,35. Розчин використовували для дозування на задану кількість солі з використанням дозуючого блока згідно з описом в європейській патентній заявці EP2012/074188. Через деякий час утворювався сіруватий твердий осад в буферному резервуарі для концентрованого FeMTA. Зразок цієї твердої речовини (зразок А) аналізували методами рентгенофазового аналізу (РФА), атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП) і хроматографії.

Конкретніше, дослідження методом РФА здійснювали, щоб встановити присутність кристалічної фази (фаз) і визначити їх хімічний і структурний склад. Дифрактограми знімали на дифрактометрі моделі D8 від компанії Bruker з використанням стандартного тримача зразка.

- Параметри дослідження: випромінювання — CuK α , сканування в інтервалі 2 θ від 5 до 75° з кроком 0,02°, час інтегрування — 16,5 сек на крок, змінна щільність розбіжності — 20 мм, щільність детектора — 0,6 мм. Графітовий монохроматор використовували для пригнічення флуоресценції, і, таким чином, одержували зменшений фоновий сигнал.

- Дифрактограми аналізували, використовуючи пакет програмного забезпечення Toras від компанії Bruker. Кількісний аналіз кристалічних фаз, що спостерігаються, здійснювали за допомогою уточнення методом Рітвельда (Rietveld) з використанням еталонних дифрактограм, взятих з бази даних ICDD, ICSD і/або COD (ICDD означає Міжнародний центр дифракційних даних, файл порошкових дифрактограм, повний файл 2007 р.; ICSD означає Міжнародну базу даних центр кристалічних структур, <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>; COD означає Відкриту кристалографічну базу даних, <http://www.crvstallography.net/>).

- Кристалічні фази зразка можна було ідентифікувати, використовуючи збіг однієї сполуки по всіх вимірних дифракційних позиціях. Ця структура була визнана аналогічною структурі комплексу кобальту (COD-2204721). Див. також статтю Dai-Xi Li, Duan-Jun Xu і Yuan-Zhi Xu, Acta Crystallographica, Section E, 2004 р., т.60. № 12, стор. 1982-1984. Оскільки залізо і кобальт є сусідами в Періодичній системі елементів, ці метали є двовалентними і мають близькі атомні радіуси, що становлять 1,56 і 1,50 Å, відповідно, виявляється можливим їх взаємне заміщення.

- Дифрактограма зразка подана на фіг. 3 разом з підбором моделі. Дифрактограма моделі дуже добре відповідала даним вимірювань, показуючи лише незначні розходження інтенсивності вимірних і модельованих сигналів, викликані способом вимірювання, в якому використовувалася модель для опису геометрії пучка випромінювання і дифрактометра. Ця різниця між вимірними і модельованими даними представлена нижче кривими сірого кольору.

- Брутто-формула комплексу являла собою {[Fe(C₄H₄O₆)(H₂O)₂](H₂O)_n]_m. Зображення структури наведено на фіг. 4. Дана сполука являє собою полімерний комплекс заліза, в якому атом заліза координує два тартратні діаніони і дві молекули води в октаедричній геометрії. Гідроксильний атом кисню і по одному атомом кисню від кожної карбоксильної групи координовані, утворюючи хелатний комплекс з атомом заліза, але другі атоми кисню карбоксильних груп залишаються некоординованими. Полімерні ланцюги з'єднуються один з одним за допомогою водневих зв'язків, утворюючи порожнини, які заповнюються молекулами води як розчинником.

- Експерименти методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП) здійснювали, розкладаючи зразок твердої речовини в закритому резервуарі під дією мікрохвильового випромінювання з використанням азотної кислоти. Концентрації елементів вимірювали, використовуючи метод АЕС-ІЗП з радіальним спостереженням на приладі Spectro Arcos NT. Скандій використовували як внутрішній стандарт.

Результати представлені в таблицях 1 і 2.

Таблиця 1

Концентрації основних елементів, визначені методом АЕС-ІЗП

Елемент (мас. %)	Тверда речовина зі зразка А
Fe	21-22
Mn	0,39-0,41

Таблиця 2

Концентрації неосновних і слідових елементів, визначені методом АЕС-ІЗП

Елемент (мг/кг)	Зразок А	LOD*(мг/кг)
Al	8,8-11	1
As	<10	10
B	<2	2
Ba	3,2-3,9	0,1
Be	<0,05	0,05
Ca	140-140	1
Cd	<0,2	0,2
Co	32-32	1
Cr	3-3	1
Cu	64-67	1
Fe	Див. таблицю 1	1
K	<10	10
Li	<0,5	0,5
Mg	330-340	0,1
Mn	Див. таблицю 1	0,5
Mo	<5	5
Na	790-810	10
Ni	16-17	2
P	41-43	5
Pb	<10	10
S	62-64	5
Sb	<10	10
Se	<20	20
Si	30-37	5
Sn	<10	10
Sr	0,1-0,2	0,1
Ti	12-13	0,5
V	<2	2
Zn	42-44	1
Zr	<2	2

*LOD означає рівень виявлення

- 5 Зразок А також аналізували методом хроматографії з використанням як колонки трубки з нержавіючої сталі, що має довжину 300 мм і внутрішній діаметр 7,8 мм, органічні кислоти IOA 1000 від компанії Alltech (№ 9646) і як пересувну фазу розчин сірчаної кислоти, що має концентрацію 0,01 моль/л.

Результати визначення мезо-D, L-винної кислоти і домішок представлені в таблиці 3.

10

Таблиця 3

Результати визначення винної кислоти і домішок в твердому зразку від дозування МТА

	Мезовин-на кислота (безводна) (мас. %)	D, L-винна кислота (мас. %)	Щавлева кислота (безводна) (мас. %)	Дигідрокси- малонова кислота (мас. %)	Моногід- роксимало- нова кислота (мас. %)	Оцтова кислота (мас. %)
Зразок А	54,9	н. в.	0,1	<0,1	0,1	<0,1

Примітка: н. в. означає неможливість виявлення

Висновки

- Брутто-формула комплексу являє собою $\{[Fe(C_4H_4O_6)(H_2O)_2](H_2O)_n\}_m$. Дана сполука являє собою полімерний комплекс заліза, в якому атом заліза координує два тартратні діаніони і дві молекули води в октаедричній геометрії. Залізо знаходиться в ступені окиснення 2+. Тверда речовина на 54,9 мас. % являє собою тартрат в мезоформі (іншу масу складають залізо, вода і деякі незначні домішки). Тартрати в формі D або L не були виявлені. Побічні продукти також не були виявлені. Зразок А містив велику кількість заліза (22 мас. %) і невелику кількість марганцю (0,4 мас. %). Були виявлені деякі слідові метали, такі як кальцій і магній.

Приклад 3

- Водний розчин на основі FeMTA виготовляли згідно з описом в прикладах 1 і 2. Вихідне значення pH 3,8 даного розчину зменшували до 3,5 шляхом додавання розчину 1M HCl і потім поступово зменшували на 0,5 pH, доходячи до кінцевого значення pH 1. Для цілей порівняння розбавлений (0,7 мас. % Fe) водний розчин $FeCl_3$ піддавали поступовому підвищенню рівня pH за допомогою додавання розбавленого водного розчину NaOH. При всіх цих різних значеннях pH вимірювали концентрацію вільних іонів Fe^{3+} , використовуючи потенціостат/гальваностат моделі 263A від компанії EG&G Instruments.

- Як подано на фіг. 5, при рівні pH, що перевищує 2,5, спостерігається осадження $Fe(OH)_3$. У присутності мезовинної кислоти при рівні pH, що перевищує 2,5, Fe^{3+} залишається в розчині, оскільки утворюється його комплекс з мезовинною кислотою. Однак якщо pH збільшується і перевищує 4,5, цей комплекс починає руйнуватися, і Fe^{3+} починає осідати з розчину в формі $Fe(OH)_3$.

- На фіг. 5 представлений вплив pH на концентрацію вільного $Fe(III)$, де

- - означає водний розчин на основі FeMTA
- - означає водний розчин $FeCl_3$

Приклад 4

- Водний розчин на основі FeMTA виготовляли згідно з описом в прикладах 1-3. Сумарний вміст заліза становив 3,75 мас. % відносно сумарної маси розчину. Даний розчин (експеримент 4.1) утримували в закритому резервуарі при кімнатній температурі. Вміст $Fe(II)$ в розчині вимірювали з плином часу відносно сумарного вмісту $Fe(II)$ і $Fe(III)$ методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА), використовуючи потенціостат/гальваностат моделі 263A від компанії EG&G Instruments. Циклічна вольтамперометрія здійснюється з використанням системи з трьох електродів, включаючи платиновий робочий електрод, хлорсрібний ($Ag/AgCl$) електрод порівняння і платиновий протиелектрод. У скляну склянку, яка містить від 100 до 120 мл одномолярного розчину HCl, додавали 250 мкл розчину зразка. Розгортання потенціалу здійснювали, починаючи з рівня від +0,65 В до +0,80 В, опускаючись до рівня +0,10 В і повертаючись до рівня +0,65 В (всі значення потенціалу наведені відносно хлорсрібного електрода порівняння) при швидкості сканування, що становить 25 мВ/с. Протягом цього розгортання вимірювали силу струму. Середнє значення від другого і третього сканування використовували для обчислення вмісту $Fe(II)$. Відносний вміст $Fe(II)$ (в масових процентах відносно сумарного вмісту заліза), ділячи інтенсивність сигналу $Fe(II)$, тобто абсолютне значення середньої граничної сили струму окиснення $Fe(II)$, на сумарну інтенсивність сигналу $Fe(II)$ і сигналу $Fe(III)$, тобто абсолютне значення середньої граничної сили струму відновлення $Fe(III)$. Вміст $Fe(II)$ в зразку (абсолютний вміст в масових процентах) обчислювали на основі сили струму, одержаної внаслідок вимірювань методом ЦВА даного зразка і вимірювань методом ЦВА еталонного розчину $FeCl_3$, в якому сумарний вміст заліза становить 3,75 мас. %. На четвертий день утворювався осад. Результати стисло представлені в таблиці 4. Вміст $Fe(II)$ збільшувався приблизно до 0,1 мас. % відносно сумарної маси розчину.

Інший водний розчин на основі FeMTA виготовляли згідно з описом в прикладах 1-3. Сумарний вміст заліза становив 3,75 мас. % відносно сумарної маси розчину. Даний розчин витримували протягом декількох місяців, і після цього утворювався осад. Частина цього розчину фільтрували, використовуючи свічковий фільтр з розміром отворів 150 мкм, щоб відділити тверді речовини. Цей профільтрований розчин (експеримент 4.2) циркулював в контурі і піддавався процесу електролізу з використанням електролітичної циркуляційної системи, як подано на фіг. 2. Умови електролізу на основі фіг. 2 являли собою наступні: електролітична комірка з щільним шаром анода (електрод Pt/Ti площею 0,04 м², гранульований графітовий шар товщиною 1,5 см), і електрод Pt/Ti площею 0,04 м² використовували з аніонообмінною мембраною для відділення католіту (розчин, що містить приблизно 2 М HCl) від аноліту (розчин FeMTA). Розчини аноліту і католіту циркулювали у відповідних резервуарах, і в електрохімічній комірці використовували два насоси. Прикладена різниця електричних потенціалів між анодом і катодом становила 1 В. Густина струму залежить від вмісту Fe(II) і зменшується протягом процесу. Зразки відбирали, і вміст Fe(II) вимірювали з використанням методу ЦВА, як описано вище.

Результати стисло представлені в таблиці 4.

Вміст Fe(II) для експерименту 4.2 вимірювали згідно з описом для експерименту 4.1. Протягом двох діб вміст Fe(II) скорочувався до менше, ніж 0,01 мас. % відносно сумарної маси розчину.

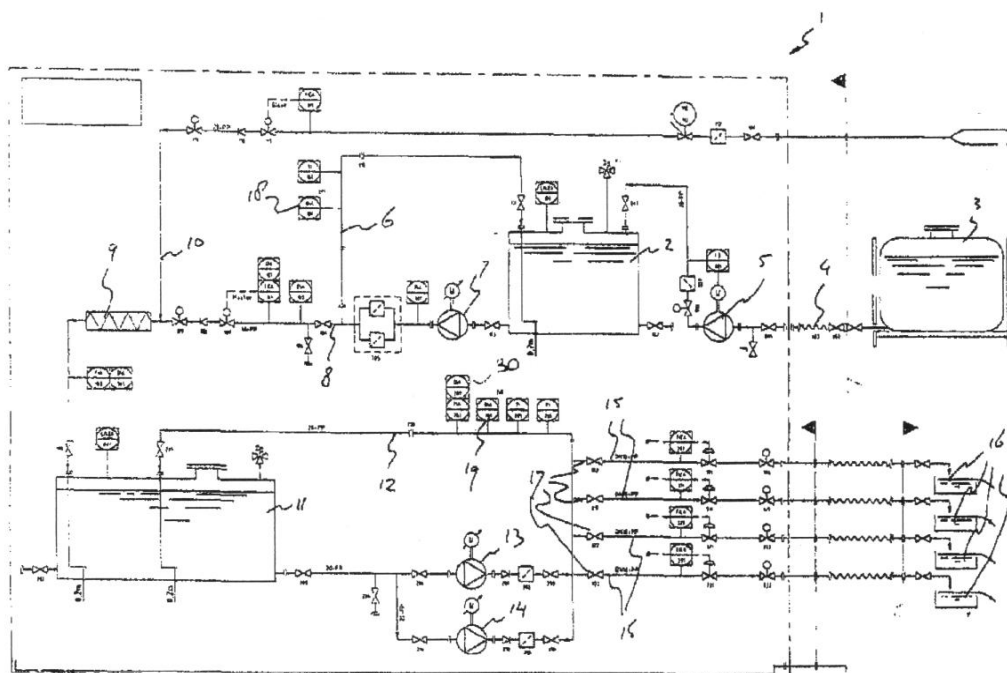
Останній зразок, відібраний для експерименту 4.2, утримували в закритому резервуарі при кімнатній температурі (це був експеримент 4.3). Вміст Fe(II) знову вимірювали з плином часу, як показано для експерименту 4.1. Згідно з очікуваннями, після 50 діб вміст Fe(II) збільшувався до приблизно 0,05 мас. %. Ці результати також представлені стисло в таблиці 4.

Таблиця 4

Серія 1			Серія 2		Серія 3	
Відсутність обробки, витримування зразків при кімнатній температурі			Електролітичне окислення		Електролітичне окислення і подальше витримування зразків при кімнатній температурі	
Доба	Вміст Fe(II) (мас. %)		Доба	Вміст Fe(II) (мас. %)	Доба	Вміст Fe(II) (мас. %)
0	0,041 %		0,0	0,053 %	2	0,007 %
4	0,056 %	Осадження	0,9	0,040 %	51	0,054 %
11	0,060 %		1,2	0,025 %	63	0,052 %
18	0,075 %		1,9	0,007 %	83	0,065 %
25	0,082 %				97	0,078 %
32	0,090 %		Окислення Fe(II) до менше, ніж 0,01 %,			
39	0,104 %		відсутність осадження, що спостерігається		Мимовільне утворення Fe(II) і відсутність осадження, що спостерігається	
45	0,109 %					
59	0,104 %					
67	0,096 %					
82	0,094 %					
124	0,102 %					
187	0,086 %					
Мимовільне утворення Fe(II) і осадження, що спостерігається через 4 доби						

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб виготовлення розчину агента, який запобігає злипанню, що містить сіль заліза органічної кислоти з компонентом заліза (III) і компонентом заліза (II), що має меншу розчинність, ніж вищезазначений компонент заліза (III), причому концентрат агента, який запобігає злипанню, циркулюють в контурі (6), і причому концентрат потім розбавляють водою для одержання розчину.
2. Спосіб за п. 1, в якому потік концентрату випускають з рециркуляційного контуру (6) і змішують з потоком води.
3. Спосіб за п. 1 або 2, в якому одержаний розчин потім подають у другий рециркуляційний контур (12).
4. Спосіб за п. 3, в якому потік розчину відводять з другого рециркуляційного контуру для дозування в задану кількість солі.
5. Спосіб за п. 3 або 4, в якому температура в першому і/або другому циркуляційному контурі (6, 12) становить менше ніж 20 °C.
6. Спосіб за будь-яким з пп. 3-5, в якому перший і/або другий циркуляційний контур (6, 12) мають внутрішню атмосферу із вмістом кисню нижче 1 об. % відносно газоподібного внутрішнього вмісту циркуляційного контуру.
7. Спосіб за будь-яким з пп. 3-6, в якому рН розчину у другому циркуляційному контурі (12) становить між 3,5 і 5.
8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому розчин проходить через один або більше статичних змішувачів (9) всередину і/або між, і/або вище за потоком відносно циркуляційних контурів (6, 12).
9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому потік розчину пропускають через одну або більше установок (18, 19), які вимірюють рН, і рН регулюють в тому випадку, коли виміряне значення рН виходить за межі заданого інтервалу.
10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому агент, який запобігає злипанню, включає сіль Fe^{3+} мезовинної кислоти (FeMTA).



Фіг. 1

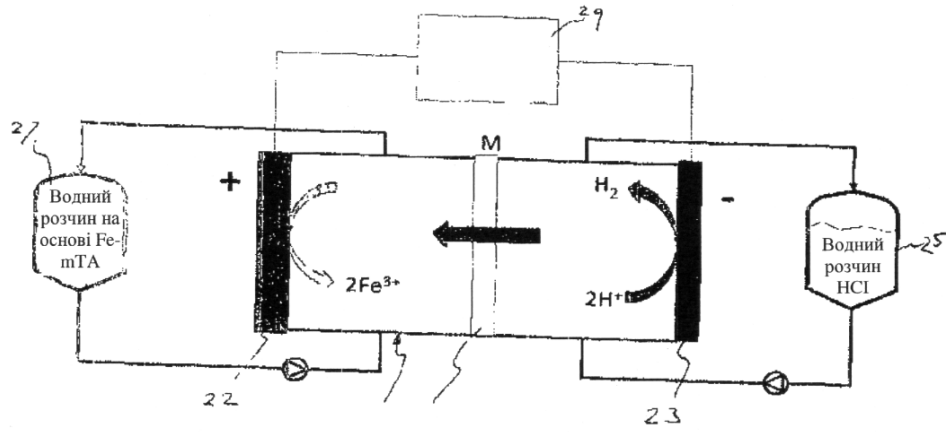


Fig. 2

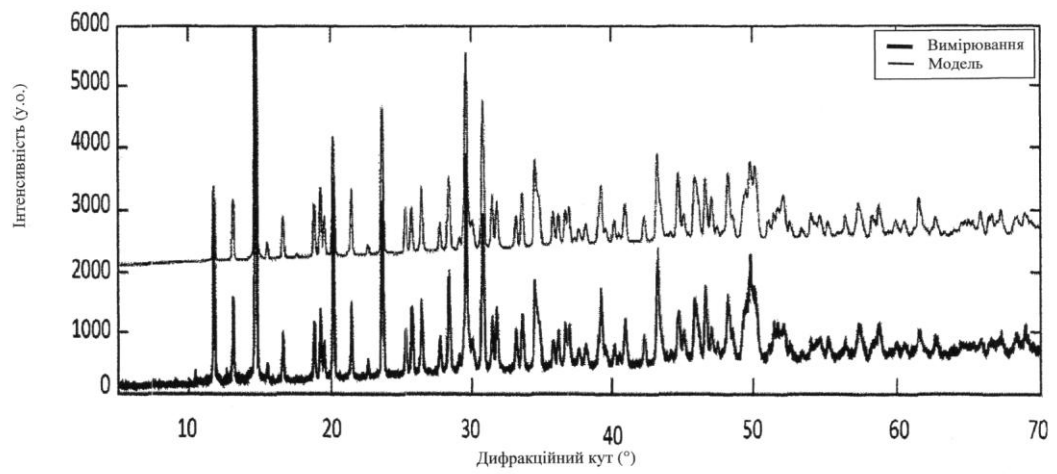
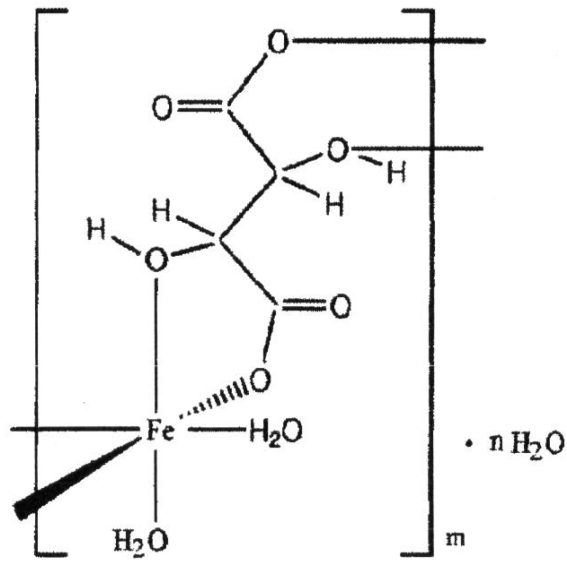
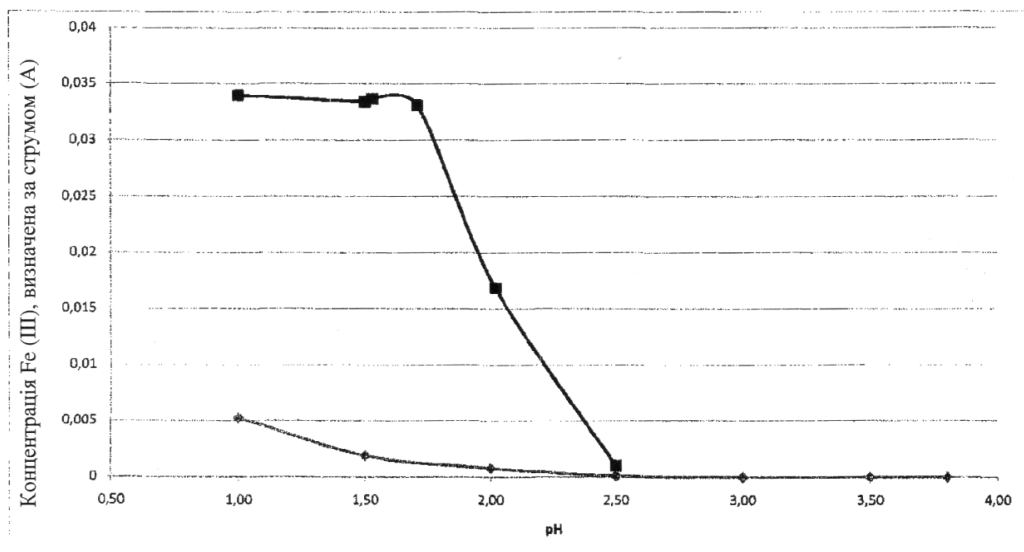


Fig. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

Комп'ютерна верстка О. Рябо

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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