



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 291 576**

51 Int. Cl.:
C01B 17/90 (2006.01)
C01G 49/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03022600 .5**
86 Fecha de presentación : **06.10.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1522522**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.2005**

54 Título: **Procedimiento para la regeneración de ácido sulfúrico usado contaminado con hierro.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2008

73 Titular/es: **Kerr-McGee Pigments GmbH**
Rheinuferstrasse 7-9, Geb. N 215
47829 Krefeld, DE

72 Inventor/es: **Auer, Gerhard;**
Köhler, Berndt-Ullrich y
Laubach, Benno

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 291 576 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 291 576 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la regeneración de ácido sulfúrico usado contaminado con hierro.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la regeneración de ácido sulfúrico usado contaminado con metales pesados.

En la fabricación de dióxido de titanio según el procedimiento del sulfato se producen ácidos sulfúricos usados contaminados con metales pesados. Así, el ácido diluido que queda tras el filtrado del óxido de titanio hidratado
10 contiene metales pesados como hierro, que dificultan el aprovechamiento o la eliminación.

Por tanto no han faltado intentos para procesar y/o para eliminar el ácido diluido de forma ecológicamente inofensiva. De este modo el documento EP-132820 describe la posibilidad de vaporizar el ácido diluido, dado el caso recuperar los sulfatos metálicos y transformar el resto de sulfatos metálicos con CaO, Ca(OH)₂ y/o CaCO₃ en yeso y
15 en compuestos metálicos difícilmente solubles. Sin embargo este procedimiento es poco económico especialmente a causa de la energía requerida para la concentración del ácido diluido. Correspondientemente, la regeneración de otros ácidos sulfúricos usados, que están contaminados con metales pesados, es por lo general costosa y no económica.

Con estos antecedentes, el objetivo en el que se basa la invención es proporcionar un procedimiento mejorado
20 desde el punto de vista del medio ambiente y de costes para la eliminación y/o el aprovechamiento de ácido sulfúrico usado contaminado con hierro.

Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante un procedimiento en el que el ácido sulfúrico usado contaminado con hierro o los productos de regeneración que contienen hierro obtenidos de este se transforman
25 con un material que contiene cloruro de hierro y dado el caso otros cloruros metálicos, obteniéndose sulfato de hierro (II). Preferiblemente se obtiene adicionalmente a este respecto HCl, que se separa en forma de gas y/o como ácido clorhídrico acuoso y se puede reutilizar.

La concentración del ácido sulfúrico usado no está especialmente limitada y es en general de 10 a 90%. De este
30 modo se puede usar directamente ácido diluido con una concentración de H₂SO₄ de 20 a 30%. O se pueden usar ácidos de lavado que contienen ácido diluido o ácidos de proceso con menor concentración de H₂SO₄. Sin embargo el ácido se puede concentrar antes de la transformación, por ejemplo a una concentración de 50 a 70% o incluso de 70 a 90%. El ácido sulfúrico usado puede contener, además de iones de hierro, otros iones metálicos como, por ejemplo, manganeso y titanio. El contenido de iones de hierro es preferiblemente de 2 a 22% en peso.

35 También es posible usar productos obtenidos del ácido sulfúrico usado, por ejemplo:

- ácido sulfúrico usado concentrado con sulfato de hierro cristalino suspendido
- 40 - sustancias sólidas que contienen sulfato de hierro (por ejemplo, tortas de filtrado, como en la separación de sulfatos metálicos que contienen sulfato de hierro de soluciones de ácido sulfúrico), dado el caso con ácido sulfúrico adherido (sales de filtro).

Estos productos obtenidos del ácido sulfúrico usado se pueden usar también en cualquier combinación con ácido
45 sulfúrico usado que contiene sulfato de hierro.

El ácido sulfúrico usado empleado de acuerdo con la invención y/o el material obtenido de este procede preferiblemente de la fabricación de dióxido de titanio según el procedimiento del sulfato, de la fundición de cobre, fundición de plomo o fundición de cinc, o se produce como un producto secundario de una síntesis orgánica o es una solución
50 de decapado resultante del decapado de acero con ácido sulfúrico.

El material que se transforma con el ácido sulfúrico usado puede contener, junto al cloruro de hierro otros cloruros metálicos, por ejemplo, cromo, vanadio, niobio y zirconio. El material puede presentarse como sólido, como suspensión o como solución de ácido clorhídrico, preferiblemente como solución de ácido clorhídrico. El material contiene
55 preferiblemente cloruro de hierro en una cantidad de 10 a 30% en peso. Sin embargo en presencia de sólidos, lodos o suspensiones, el cloruro de hierro puede estar presente en una cantidad de 30 a 60% en peso. Se producen materiales correspondientes, por ejemplo, en la regeneración de soluciones de decapado o como restos en la fabricación de dióxido de titanio según el procedimiento del cloruro. El material no procede por lo general del mismo procedimiento que el ácido sulfúrico usado.

60 Soluciones de decapado de ácido clorhídrico, como se producen por ejemplo en el decapado de acero, contienen por lo general de 14 a 25% de cloruro de hierro (II), de 3 a 7% de HCl y diferentes impurezas, que dependen del acero decapado. Se conocen distintos procedimientos en los que se transforman estas soluciones de decapado y/o sus productos de regeneración con ácido sulfúrico, para obtener sulfato de hierro y reciclar la solución de decapado. El documento US 4.222.997 describe un procedimiento en el que en primer lugar se concentra la solución de decapado
65 y a continuación se transforma con ácido sulfúrico concentrado (95 a 98%). Según el documento US 4.382.916 se concentra la solución de decapado hasta que se precipita cloruro de hierro (II), que a continuación se transforma en sulfato de hierro (II) monohidratado con ácido sulfúrico. El documento DE 4122920 A1 así como el documento WO

ES 2 291 576 T3

01/49901 A1 describen procedimientos en los que la solución de decapado se transforma en sulfato de hierro (I) heptahidratado con ácido sulfúrico. Las condiciones de reacción descritas en estos documentos para la transformación de ácido sulfúrico con solución de decapado se pueden aplicar también de acuerdo con la invención en el aprovechamiento de ácido sulfúrico usado de la preparación de dióxido de titanio. Sin embargo, debido a que estos procedimientos por lo general se llevan a cabo con ácido sulfúrico puro concentrado con una concentración superior al 90%, mientras que de acuerdo con la invención el ácido sulfúrico usado presenta una concentración por lo general inferior a 90% y frecuentemente de tan solo 20 a 30%, y contiene iones de hierro y otros iones metálicos, se ajusta en correspondencia la concentración del material que contiene cloruro de hierro. De este modo, en el aprovechamiento de ácido diluido, se prefiere la transformación con un material sólido que contenga cloruro de hierro, o de suspensiones que contengan cloruro de hierro, o de soluciones de alta concentración que contengan cloruro de hierro, mientras que los ácidos diluidos concentrados o sales de filtro se transforman preferiblemente con soluciones de FeCl_2 de baja concentración.

De la solución de decapado se pueden separar en primer lugar cloruro de hierro (II) y otros cloruros metálicos por medio de concentración de la solución de decapado como sólido. El sólido se disuelve entonces en el ácido sulfúrico usado a alta temperatura y a continuación se separa el sulfato de hierro (II) por medio de reducción de la temperatura. De forma alternativa se puede transformar la solución de decapado directamente con el ácido sulfúrico usado. Mediante reducción de la temperatura precipita el sulfato de hierro (II). Con una selección adecuada de los parámetros se puede conseguir que el sulfato de hierro cristalice esencialmente como sulfato de hierro heptahidratado. Pero también se pueden configurar las condiciones de reacción para que cristalice predominantemente sulfato de hierro monohidratado. La elección de los parámetros depende naturalmente de los requisitos para el sulfato de hierro en lo referente a su aprovechamiento posterior. Altas temperaturas en la reacción y altas concentraciones de ácido sulfúrico favorecen la cristalización de sulfato de hierro monohidratado, bajas temperaturas en la reacción y bajas concentraciones de ácido sulfúrico favorecen la cristalización de sulfato de hierro heptahidratado.

En general se prefiere la cristalización de sulfato de hierro heptahidratado, ya que por medio de la gran cantidad de agua de cristalización solo es necesaria una concentración de la solución de poco alcance o esta concentración puede ser omitida por completo.

Con un control correspondiente de la temperatura en el reactor a un máximo de 50°C, preferible de 30 a 45°C, precipita el sulfato de hierro (II) como heptahidrato, lo que es especialmente preferido. Se pueden seleccionar parámetros de forma que los otros sulfatos metálicos, que proceden del ácido sulfúrico usado así como también de la solución de decapado, no alcancen su producto de solubilidad en las condiciones de reacción y permanezcan en solución (se consigue así obtener el sulfato de hierro (II) con mayor pureza); o se pueden seleccionar los parámetros de modo que cristalicen los otros sulfatos metálicos esencialmente junto con el sulfato de hierro. La selección de parámetros depende naturalmente de los requisitos de pureza para el sulfato de hierro en lo referente a su aprovechamiento posterior.

En tanto se obtenga un sobrenadante que contenga los otros metales, éste se puede eliminar de forma conocida, por ejemplo, los metales pueden precipitarse como hidróxidos y a continuación ser secados. Preferiblemente a este respecto se eleva el pH de forma gradual para posibilitar una precipitación selectiva.

Esta preparación de sulfato de hierro (II) a partir de ácido sulfúrico usado y solución de decapado es especialmente económica frente a la preparación de sulfato de hierro (II) a partir de ácido sulfúrico puro, ya que (i) el ácido sulfúrico usado es más ventajoso económicamente, (ii) su aprovechamiento no produce costes adicionales a pesar de la presencia de metales pesados ya que no es necesaria regeneración posterior, incluso en el aprovechamiento de ácido sulfúrico puro por causa de impurezas en la solución de decapado y (iii) su aprovechamiento en base a su contenido en hierro aumenta la producción de sulfato de hierro (II) y favorece la cristalización del sulfato de hierro por medio de la mayor concentración. Por tanto en la preparación de soluciones de decapado, el ácido sulfúrico usado puede reemplazar al ácido sulfúrico puro sin pérdida esencial de calidad y además presenta ventajas adicionales, si se procura un aprovechamiento del sulfato de hierro. De este modo se garantiza un aprovechamiento no sólo económico, sino también ecológicamente compatible del ácido sulfúrico usado que contiene hierro, como se obtiene por ejemplo de la fabricación de óxido de titanio según el procedimiento del sulfato, o de una solución de decapado de ácido sulfúrico. Además es posible reducir la acidez de material que contiene cloruro de hierro y/o del material que contiene sulfato de hierro antes o después de la transformación con el otro material correspondiente, mediante adición de hierro metálico u óxido de hierro o una mezcla de ambos, y al mismo tiempo aumentar la concentración de hierro.

En la selección de la concentración adecuada para una transformación lo más eficiente posible del material que contiene cloruro de hierro con el material que contiene sulfato de hierro y una cristalización y separación del sulfato de hierro lo más eficiente posible existe una gran cantidad de grados de libertad. Así, por ejemplo, puede ser especialmente ventajoso, en el aprovechamiento de un ácido sulfúrico que contiene hierro de baja concentración (por ejemplo, ácido diluido de la fabricación de dióxido de titanio), la transformación con cloruros metálicos sólidos o una suspensión de alta concentración de cloruros metálicos en solución acuosa. Inversamente, en el aprovechamiento de ácido sulfúrico que contiene hierro de alta concentración (por ejemplo, de un ácido diluido concentrado de la fabricación de dióxido de titanio o de sulfatos metálicos, como se producen en la concentración del ácido diluido de la fabricación de dióxido de titanio, y que todavía puede contener ácido sulfúrico adherido o de sulfatos metálicos que contienen hierro cristalinos, que están suspendidos en ácido sulfúrico), la transformación con una solución de baja concentración de cloruros metálicos puede ser especialmente ventajosa. Estos grados de libertad - además de la temperatura y la presión - se usan también para cristalizar selectivamente sulfato de hierro monohidratado o sulfato de hierro heptahidratado.

ES 2 291 576 T3

Otro material que se puede usar para la transformación con el ácido sulfúrico usado son los restos de cloruros metálicos que se producen en la fabricación del dióxido de titanio según el procedimiento del cloruro. La regeneración de estos restos es costosa especialmente debido a su contenido en metales pesados y se describe, entre otros, en los documentos EP 390293 A1 y DE 4243559 A1. Tras la separación de la corriente de tetracloruro de titanio - en general mediante un ciclón conectado después de un reactor de lecho fluidizado - se obtiene la mezcla sólida de dióxido de titanio que no ha reaccionado, dióxido de silicio, coques, cloruro de hierro (II) así como otros cloruros, que también se puede denominar como polvo de ciclón. Mediante la dilución del polvo de ciclón en ácido clorhídrico diluido y separación de los componentes no solubles en agua y/o mediante lixiviación con ácido clorhídrico se obtiene una solución que contiene predominantemente cloruro de hierro (II), pero además también cloruro de aluminio, cloruro de manganeso, cloruro de magnesio, cloruro de zirconio y elementos traza de cromo, niobio y vanadio como cloruros. El contenido de iones de hierro es preferiblemente de 10 a 30% en peso.

Este material que contiene cloruro de hierro (II) se transforma luego - dado el caso tras separación de los componentes no solubles - con el ácido sulfúrico usado como, por ejemplo, un ácido sulfúrico usado de la fabricación de dióxido de titanio según el procedimiento del sulfato, seleccionándose la progresión de temperatura de forma que precipite sulfato de hierro (II). Con el correspondiente control de la temperatura en el reactor hasta 50°C como máximo, preferiblemente de 30 a 45°C, precipita el sulfato de hierro (II) como heptahidrato, lo que es especialmente preferido. Debido a que los otros sulfatos metálicos que provienen tanto del ácido sulfúrico usado como también de la solución residual de cloruros metálicos no alcanzan en las condiciones de reacción su producto de solubilidad, estos permanecen en solución. De este modo se consigue obtener el sulfato de hierro (II) con buena pureza.

El sobrenadante que contiene los otros metales se puede eliminar de forma conocida. Por ejemplo, los metales pueden precipitar como hidróxidos y a continuación ser secados. Preferiblemente se eleva a este respecto el valor del pH de forma gradual para posibilitar una precipitación selectiva.

Es especialmente preferida una reacción con compuestos de Ca, permaneciendo pocas proporciones solubles en agua, al contrario que para la neutralización de cloruros metálicos con compuestos de Ca.

Esta preparación de sulfato de hierro (II) a partir de ácido sulfúrico usado y solución residual de cloruros metálicos representa un aprovechamiento especialmente económico de estos productos residuales, especialmente en instalaciones de dióxido de titanio en las que se fabrica dióxido de titanio tanto según el procedimiento del sulfato como también el procedimiento del cloruro, o en instalaciones de decapado, en las que se decapa tanto con ácido sulfúrico como también con ácido clorhídrico, y por tanto se generan en una fábrica respectiva ambos productos residuales.

El alcance especial de la solución de acuerdo con la invención resulta especialmente de que para ambos productos residuales, a saber, tanto para el ácido sulfúrico usado que contiene hierro como también para los restos de cloruros metálicos que contienen hierro, se practican hasta ahora respectivamente múltiples procedimientos de eliminación a gran escala, técnicamente costosos y caros o bien ecológicamente problemáticos, que se vuelen obsoletos con la aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1

Se adicionaron a 100 ml (=133,4 g) de una solución de FeCl₂ con la composición

45	FeCl ₂	= 250 g/l
	Mn	= 26 g/l
	Nb	= 8,1 g/l
50	Al	= 7,7 g/l
	Mg	= 5,9 g/l
55	V	= 4,3 g/l
	Ti	= 2,3 g/l
	Cr	= 2,1 g/l
60	HCl	= 24 g/l

112,8 g de un lodo de sulfato (que contiene aproximadamente 120% de la cantidad requerida estequiométricamente en ácido sulfúrico), como se produce en la concentración de ácido diluido de la fabricación de dióxido de titanio según el procedimiento del sulfato. El lodo de sulfato se compone de sulfatos metálicos cristalinos suspendidos en ácido sulfúrico; típicamente su contenido en hierro es aproximadamente de 4 a 10% en peso (como Fe).

ES 2 291 576 T3

Tras la separación por destilación subsiguiente del ácido clorhídrico generado de 103 a 107°C, se obtuvo aproximadamente 118,6 g de un resto compuesto predominantemente por sulfato de hierro, que aún contenía aproximadamente 0,1% en peso de cloruro.

5 Ejemplo 2

Se adicionaron a 100 ml (= 133,4 g) de una solución de FeCl₂ con la composición

10	FeCl ₂	= 250 g/l
	Mn	= 26 g/l
	Nb	= 8,1 g/l
15	Al	= 7,7 g/l
	Mg	= 5,9 g/l
	V	= 4,3 g/l
20	Ti	= 2,3 g/l
	Cr	= 2,1 g/l
25	HCl	= 24 g/l

96 g de un lodo de sulfato (con aproximadamente la cantidad requerida estequiométricamente en ácido sulfúrico), como se produce en la concentración de ácido diluido en la fabricación de dióxido de titanio según el procedimiento de sulfato. El lodo de sulfato se compone de sulfatos metálicos cristalinos suspendidos en ácido sulfúrico; típicamente su contenido en hierro es aproximadamente de 4 a 10% en peso (como Fe).

Tras la separación por destilación subsiguiente del ácido clorhídrico generado de 103 a 107°C, se obtuvo aproximadamente 104,7 g de un resto compuesto predominantemente por sulfato de hierro, que aún contenía aproximadamente 0,3% en peso de cloruro.

35 Ejemplo 3

Se adicionaron a 88,4 g de una mezcla de cloruros metálicos con restos no solubles de la fabricación de dióxido de titanio según el procedimiento del cloruro con la composición

40	FeCl ₂ * 4 H ₂ O	= 43,6 g
	FeCl ₃	= 3,9 g
45	MnCl ₂ * 4 H ₂ O	= 8,3 g
	AlCl ₃ * 6 H ₂ O	= 9,2 g
	MgCl ₂ * 6 H ₂ O	= 5,1 g
50	TiCl ₄	= 4,7 g
	Escoria de titanio	= 7,2 g
55	Coque de petróleo	= 6,3 g

102,9 g de un lodo de sulfato (con aproximadamente la cantidad requerida estequiométricamente en ácido sulfúrico), como se produce en la concentración de ácido diluido en la fabricación de dióxido de titanio según el procedimiento de sulfato. El lodo de sulfato se compone de sulfatos metálicos cristalinos suspendidos en ácido sulfúrico; típicamente su contenido en hierro es aproximadamente de 4 a 10% en peso (como Fe).

Tras la separación por destilación subsiguiente del ácido clorhídrico generado de 103 a 107°C (80 minutos a una temperatura del baño de aceite de 180°C), se obtuvo aproximadamente 127,1 g de un resto compuesto predominantemente por sulfato de hierro, que aún contenía aproximadamente 0,4% en peso de cloruro.

65

ES 2 291 576 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la regeneración de ácido sulfúrico usado contaminado con hierro o materiales de ácido sulfúrico contaminado con hierro obtenidos de este, en el que se transforma el ácido sulfúrico usado o el material de ácido sulfúrico con un material que contiene cloruro de hierro y dado el caso otros cloruros metálicos, obteniéndose sulfato de hierro (II).
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el ácido clorhídrico que se genera en la reacción del ácido sulfúrico usado con los cloruros metálicos se separa en forma de gas y/o como ácido clorhídrico acuoso y es suministrado para aprovechamiento.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el ácido sulfúrico usado procede de la fabricación de dióxido de titanio según el procedimiento del sulfato.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el ácido sulfúrico usado procede de la fundición de cobre, fundición de plomo o fundición de cinc.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el ácido sulfúrico usado es un producto secundario de una síntesis orgánica.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el ácido sulfúrico usado es una solución de decapado.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el ácido sulfúrico usado presenta un contenido en H_2SO_4 de 10 a 90%.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque el ácido sulfúrico presenta un contenido en H_2SO_4 de 20 a 30%.
- 45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el material que contiene cloruro de hierro está presente como solución de ácido clorhídrico.
- 50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el material que contiene cloruro de hierro contiene de 10 a 30% en peso de iones de hierro.
- 55 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la concentración de iones de hierro en el ácido sulfúrico usado o el material que contiene hierro obtenido a partir del ácido sulfúrico usado se encuentra en el intervalo de 2 a 22% en peso, preferiblemente en el intervalo de 8 a 22% en peso.
- 60 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el material que contiene cloruro de hierro es una solución de decapado o un producto de regeneración de la misma.
- 65 13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el material que contiene cloruro de hierro se obtiene mediante concentración de la solución de decapado.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque el material que contiene cloruro de hierro procede de la fabricación de dióxido de titanio según el procedimiento del cloruro.
- 50 15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque el material que contiene cloruro de hierro contiene los cloruros metálicos que contienen hierro que se separan tras la cloración.
- 55 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque el material que contiene cloruro de hierro se compone de restos que contienen Cl que se producen en la fabricación de rutilo sintético a partir de materias primas que contienen titanio y hierro.
- 60 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se reduce la acidez del material que contiene cloruro de hierro o del material que contiene sulfato de hierro antes de la transformación con el otro material respectivo, o bien se reduce la acidez del producto de la reacción mediante adición de hierro metálico y/o óxidos de hierro y al mismo tiempo se eleva la concentración en hierro.
- 65 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque los sulfatos metálicos que son distintos de sulfato de hierro, que quedan tras la cristalización del sulfato de hierro en solución, se suministran para un aprovechamiento aparte o se eliminan.
19. Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque los sulfatos metálicos distintos de sulfato de hierro se neutralizan con compuestos de Ca.

ES 2 291 576 T3

20. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el ácido sulfúrico usado que contiene sulfato de hierro o los productos obtenidos de este con materiales que contienen cloruro de hierro son transportados del lugar de generación sencillamente por una conducción hasta el lugar de reacción.

5 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la concentración de iones de hierro en el ácido sulfúrico usado es de 2 a 5% en peso.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65