

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 743**

51 Int. Cl.:  
**C01G 49/06** (2006.01)  
**C01B 7/07** (2006.01)  
**C23G 1/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09765900 .7**  
96 Fecha de presentación: **18.06.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2310323**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.04.2011**

54 Título: **Procedimiento de procesamiento para recuperar óxido de hierro y ácido clorhídrico**

30 Prioridad:  
**19.06.2008 JP 2008160890**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.11.2012**

73 Titular/es:  
**SMS SIEMAG AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)**  
**Eduard-Schloemann-Strasse 4**  
**40237 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:  
**TAKAHASHI, NOBUYOSHI;**  
**TAKI, OSAMA;**  
**WEISSENBAECK, HERBERT y**  
**VOGL, DIETER**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 391 743 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).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de procesamiento para recuperar óxido de hierro y ácido clorhídrico

La presente invención se refiere a un procedimiento para procesar una solución residual de cloruro de hierro, más particularmente a un procedimiento de procesamiento para recuperar óxido de hierro y ácido clorhídrico.

5 En la industria del hierro y el acero, en la industria del metalizado con cinc, etc., los tratamientos de lavado con ácido clorhídrico se usan ampliamente para retirar la herrumbre y la acreción (incrustaciones) que se adhieren a la superficie de los productos o artículos procesados. Adicionalmente, el lixiviado de menas que contienen hierro a menudo se realiza mediante ácido clorhídrico. También, los bastidores de semiconductores a menudo se ven sometidos a tratamientos de ataque químico con ácido clorhídrico. En estos tratamientos, la concentración de ácido  
10 clorhídrico normalmente se controla para que permanezca en el intervalo del 12-18% en peso. A medida que progresa el tratamiento, el ácido clorhídrico libre se convierte en sales de hierro y otras sales metálicas, reduciendo de esta manera gradualmente la capacidad de lavado o ataque químico. Por lo tanto, normalmente, se añade ácido clorhídrico libre, generando de esta manera grandes cantidades de líquido residual poco concentrado que contiene cloruro de hierro y, opcionalmente, ácido clorhídrico libre.

15 Esta solución residual de cloruro de hierro comprende cloruro ferroso, cloruro férrico o combinaciones de los mismos y, opcionalmente, productos de reacción de otros metales tratados con ácido clorhídrico, como cloruros de cinc, níquel, cobre, etc., y tales líquidos se han desechado como residuo industrial. En los últimos años, el coste de la evacuación o tratamiento de tal residuo industrial ha aumentado muchísimo, y el propio ácido clorhídrico es relativamente caro. Por lo tanto, no es económico desechar la solución residual de cloruro de hierro tal cual. Puesto que esto supone grandes problemas medioambientales y de contaminación, se han sugerido procedimientos para  
20 recuperar ácido clorhídrico, óxido de hierro, cloruro férrico o combinaciones de los mismos de la solución residual de cloruro de hierro.

Uno de tales procedimientos de recuperación es la calcinación. En el procedimiento de calcinación, la solución residual de cloruro de hierro que contiene cloruro ferroso se calcina y oxida en un calcinador y se separa en óxido de  
25 hierro y gas que contiene cloruro de hidrógeno, a partir del cual el gas ácido clorhídrico se absorbe mediante un absorbedor y se recupera como ácido clorhídrico que tiene una concentración relativamente baja de aproximadamente el 18% en peso.

Otro procedimiento es el procedimiento de oxidación de cloro en fase líquida, en el que el cloro se hace reaccionar con una solución residual de cloruro de hierro que contiene cloruro ferroso, con lo que el cloruro ferroso se convierte  
30 en cloruro férrico, que se reutiliza después como líquido de ataque químico o se recupera como cloruro férrico para el tratamiento de agua. Como en este procedimiento el cloro reacciona también con el hierro disuelto para generar cloruro férrico, el tratamiento y evacuación del exceso de cloruro férrico es esencial.

Recientemente, se ha propuesto un procedimiento en el que la solución residual de cloruro de hierro que contiene cloruro ferroso se concentra por evaporación, el líquido residual, que tiene una mayor concentración de cloruro  
35 ferroso, se oxida para convertir el cloruro ferroso en cloruro férrico y el líquido que contiene altas concentraciones de cloruro férrico se hidroliza para generar óxido de hierro y recuperar ácido clorhídrico altamente concentrado de al menos un 20% en peso (véase el documento JP 2004-137118 A). Este procedimiento es similar al denominado procedimiento PORI, por ejemplo como se ha describe en el documento US 3 682 592 B.

Un procedimiento adicional para regenerar cloruro de hidrógeno y recuperar óxido de hierro se desvela en el  
40 documento WO 86/03521 A1.

Sin embargo, puesto que en el procedimiento de calcinación anterior la calcinación requiere cantidades muy grandes de combustible, el coste de recuperación de ácido clorhídrico es invariablemente alto. Adicionalmente, el procedimiento de combustión produce gases residuales, deben tomarse medidas contra los NOx, y es problemático emitir HCl, Cl<sub>2</sub>, polvo, etc. a la atmósfera. Además, las emisiones de CO<sub>2</sub> debidas al uso de combustible también se  
45 han convertido en un problema en los últimos años.

Por otro lado, en dicho procedimiento de oxidación de cloro en fase líquida, el cloruro ferroso puede convertirse en cloruro férrico en un reactor. La instalación es adecuada para pequeños volúmenes y puede construirse a costes pequeños. Sin embargo, como se usa cloro gas a alta presurización es peligroso, y tal instalación necesita medidas de seguridad para gas a alta presión y un equipo de retirada de cloro gas, y es un gran problema que la  
50 recuperación está limitada a cloruro férrico y no puede recuperarse ácido clorhídrico.

Adicionalmente, el procedimiento descrito en el documento JP 2004-137118 A es un procedimiento útil, en el que el componente de hierro se recupera del cloruro ferroso residual que contiene cloruro de hierro como óxido de hierro útil, y el ácido clorhídrico se recupera a concentraciones altas de al menos el 20% en peso. Sin embargo, el óxido de hierro generado tiene un diámetro de partícula muy pequeño, de manera que es difícil separarlo de las aguas madre,  
55 y contiene cloro. Además, es difícil usar eficazmente la energía generada y, por lo tanto, este procedimiento no es eficaz en términos de su balance de energía. Aunque la etapa de hidrólisis del procedimiento PORI descrito en el documento US 3 682 592 B puede hacerse funcionar a mayores temperaturas que el procedimiento descrito en el documento JP 2004-137118 A, la energía del ácido clorhídrico recuperado no se reutiliza internamente en el

procedimiento y, de esta manera, la demanda de energía para el procedimiento es alta.

La presente invención pretende proporcionar un procedimiento en el que el óxido de hierro pueda separarse fácilmente de la solución de cloruro de hierro como se ha descrito anteriormente con mayor pureza y con un intervalo más amplio de aplicaciones que los procedimientos convencionales, siendo dicho procedimiento eficazmente factible usando poca energía, y proporcionar un procedimiento en el que el ácido clorhídrico se recupere a la concentración apropiada para usarlo tal cual para lavado, lixiviado y ataque químico.

Los inventores se han dedicado a investigar y han descubierto un nuevo procedimiento que puede conseguir los objetivos anteriores. En concreto, descubrieron que concentrando dicha solución residual de cloruro de hierro a un líquido concentrado que tenía una concentración de cloruro de hierro de al menos el 30% en peso, preferentemente al menos el 40% en peso, convirtiendo después el cloruro ferroso (si lo hubiera) en cloruro férrico en una etapa de oxidación e hidrolizando el líquido obtenido que contiene cloruro férrico a una temperatura de 165 - 175 °C mientras se mantiene la concentración de cloruro férrico a un nivel de al menos el 65% en peso, la hidrólisis será mucho más rápida y más eficaz y el óxido férrico separado contiene solo pequeñas cantidades de impurezas, tales como cloro etc., sin generar oxicluro de hierro (FeOCl) como un subproducto. Adicionalmente, se descubrió que era más fácil de separar de las aguas madre, debido a que el diámetro de partícula medio es mayor.

Adicionalmente, se descubrió que en la etapa del procedimiento de condensación de la corriente que contiene cloruro de hidrógeno descargada de la etapa de hidrólisis para recuperar ácido clorhídrico, también es posible recuperar energía de condensación para proporcionar una temperatura de al menos 75 °C durante dicha etapa de concentración que se realiza a presión reducida. Se descubrió que esto era extremadamente ventajoso, debido a que la energía calorífica usada en todo el procedimiento, por tanto, puede reducirse en aproximadamente un 30 a 40%. Además, se descubrió que cuando la hidrólisis tiene lugar en el intervalo de temperatura mencionado anteriormente, la concentración del ácido clorhídrico recuperado puede controlarse adecuadamente para que esté en el intervalo de al menos el 10% en peso, preferentemente al menos el 15% en peso y, por lo tanto, puede seleccionarse cualquier concentración adecuada para su reutilización.

En definitiva, estas ventajas no pueden conseguirse por el procedimiento convencional descrito en el documento JP 2004-137118 A, en el que un líquido que contiene cloruro férrico se hidroliza a una presión reducida de 0,01 - 0,02 MPa (presión absoluta) a una temperatura menor de 125 - 150 °C.

La presente invención se basa en los hallazgos anteriores y comprende los siguientes puntos principales.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de procesamiento de una solución residual de cloruro de hierro que comprende cloruro ferroso, cloruro férrico o mezclas posibles de los mismos, y opcionalmente ácido clorhídrico libre, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:

- una etapa de concentración, en la que dicha solución residual de cloruro de hierro se concentra hasta un líquido concentrado que tiene una concentración total de cloruro de hierro de al menos el 30% en peso, preferentemente al menos el 40% en peso;
- opcionalmente una etapa de oxidación, en la que el cloruro ferroso contenido en el líquido concentrado obtenido de dicha etapa de concentración se oxida a cloruro férrico para obtener un líquido que contiene cloruro férrico;
- un etapa de hidrólisis, en la que el líquido que contiene cloruro férrico obtenido opcionalmente de dicha etapa de oxidación se hidroliza a una temperatura de 165 - 175 °C mientras se mantiene la concentración de cloruro férrico a un nivel de al menos el 65% en peso, para generar una corriente que contiene cloruro de hidrógeno y un líquido que contiene óxido férrico,
- una etapa de separación, en la que el óxido férrico se separa de dicho líquido que contiene óxido férrico obtenido en dicha etapa de hidrólisis, y
- una etapa de recuperación, en la que la corriente que contiene cloruro de hidrógeno obtenida en dicha etapa de hidrólisis se condensa para recuperar ácido clorhídrico a una concentración de al menos el 10% en peso, preferentemente al menos el 15% en peso,

caracterizado porque la energía de condensación de la corriente que contiene cloruro de hidrógeno obtenida en la etapa de hidrólisis se usa directa o indirectamente como una fuente calefactora para dicha etapa de concentración, realizándose dicha etapa de concentración a presión reducida.

Dicho procedimiento de procesamiento de la solución residual de hierro comprende dos etapas del procedimiento en las que tiene lugar evaporación. En la etapa de hidrólisis, se genera una corriente que contiene cloruro de hidrógeno. La otra etapa de evaporación es dicha etapa de concentración. La energía que es necesaria para hacer funcionar dicha etapa de concentración se proporciona mediante la energía de condensación de la corriente que contiene cloruro de hidrógeno generada en dicha etapa de hidrólisis. De esta manera, el consumo de energía operativa global de dicho procedimiento de procesamiento de la solución residual de hierro se reduce en un 30-40% en comparación con la energía de evaporación total de la solución residual de hierro. Esto es muy ventajoso porque el consumo de energía del procedimiento de calcinación para procesar la solución de cloruro de hierro está determinado por la evaporación total de dicha solución de cloruro de hierro.

Adicionalmente, es ventajoso añadir agua a la corriente que contiene cloruro de hidrógeno obtenida en dicha etapa de hidrólisis antes o durante dicha etapa de recuperación, con lo que tiene lugar la condensación, recuperando de esta manera ácido clorhídrico de dicha corriente a cualquier concentración ajustable de al menos el 10% en peso, preferentemente al menos el 15% en peso, conteniendo dicha corriente cloruro de hidrógeno que es una fuente calefactora para proporcionar una temperatura de al menos 75 °C durante dicha etapa de concentración. Mediante la adición de agua a la corriente que contiene cloruro de hidrógeno, la concentración antes o durante la condensación se ajusta a una concentración que es menor que el punto azeotrópico para asegurar una temperatura de condensación de la mezcla de dicha corriente que contiene cloruro de hidrógeno y agua de al menos 75 °C. Esta temperatura mínima es necesaria para asegurar una transferencia de calor eficaz al líquido concentrado en dicha etapa de concentración.

También es beneficioso si la solución acuosa condensada obtenida de dicha etapa de concentración se usa además de o en lugar de dicha agua añadida a la corriente que contiene cloruro de hidrógeno. La solución residual de cloruro de hierro puede comprender también cloruro de hidrógeno libre. Durante dicha etapa de concentración, en la que la solución residual de cloruro de hierro se concentra mediante evaporación, el cloruro de hidrógeno libre contenido en dicha solución de cloruro de hierro se evapora parcialmente. Si el vapor condensado obtenido en la etapa de concentración se añade a la corriente que contiene cloruro de hidrógeno que se obtiene en dicha etapa de hidrólisis, el cloruro de hidrógeno del vapor condensado obtenido en la etapa de concentración puede recuperarse también. Por otro lado, el cloruro de hidrógeno en la corriente condensada obtenida en dicha etapa de concentración no puede recuperarse debido a la baja concentración de cloruro de hidrógeno.

De acuerdo con la presente invención también se prefiere si el líquido concentrado de dicha etapa de concentración se calienta mediante dicha corriente que contiene cloruro de hidrógeno en una circulación externa de la etapa de concentración. El líquido concentrado en dicha etapa de concentración se retira parcialmente de dicha etapa de concentración y se alimenta a un condensador/cambiador de calor, donde la energía de condensación de la corriente que contiene cloruro de hidrógeno generado en la etapa de hidrólisis se usa para calentar dicho líquido concentrado. Posteriormente, el líquido concentrado se alimenta de nuevo a dicha etapa de concentración. Este procedimiento denominado de recuperación de calor es ventajoso porque solo se usa un condensador/cambiador de calor, de manera que los costes de inversión de la planta se minimizan.

Preferentemente, la corriente que contiene cloruro de hidrógeno se condensa para dar un ácido clorhídrico a una concentración del 20 al 35% en peso. El ácido clorhídrico que tiene una concentración en tal intervalo puede usarse en un amplio campo de aplicaciones de lavado, ataque químico y lixiviado. En este caso, no se añade agua o el vapor condensado obtenido en la etapa de concentración a la corriente que contiene cloruro de hidrógeno generada en dicha etapa de hidrólisis.

De acuerdo con una realización adicional de la presente invención al menos parte del líquido que contiene óxido férrico generado por dicha etapa de hidrólisis se recircula a cualquier etapa previa. Si la etapa de oxidación se realiza en un reactor agitado continuo, pequeñas cantidades de cloruros ferrosos permanecen en la solución. Para evitar la acumulación de cloruro ferroso no hidrolizable en la etapa de hidrólisis, una parte del líquido generado en dicha etapa de hidrólisis se retira y se alimenta a cualquier etapa del procedimiento previa, de manera que el cloruro ferroso restante en el líquido generado en la etapa de hidrólisis se oxida de nuevo en dicha etapa de oxidación.

Adicionalmente, es ventajoso si la solución residual de cloruro de hierro es el resultado del decapado de acero, el pretratamiento para metalizado con cinc, el lixiviado de menas que contienen hierro mediante ácido clorhídrico o el tratamiento de ataque químico de bastidores de semiconductores.

De acuerdo con la presente invención, la solución residual de cloruro de hierro puede tratarse eficazmente suministrando mucho menos calor desde el exterior en forma de vapor etc. que en los procedimientos convencionales, el óxido férrico puede generarse con una pureza significativamente mayor que en los procedimientos convencionales conteniendo solo unas pocas impurezas tales como cloro, etc. y el óxido de hierro también se separa fácilmente de las aguas madre debido a que el diámetro de partícula medio es mayor.

Adicionalmente, en el procedimiento de condensación la corriente que contiene cloruro de hidrógeno descargada de la etapa de hidrólisis para recuperar ácido clorhídrico, dicha corriente que contiene cloruro de hidrógeno puede usarse ventajosamente como una fuente calefactora para proporcionar una temperatura de al menos 75 °C durante dicha etapa de concentración, de manera que la energía térmica usada en todo el procedimiento puede reducirse en aproximadamente un 30 a 40%. Además, como en la presente invención la concentración del ácido clorhídrico recuperado puede controlarse adecuadamente en el intervalo de al menos el 10% en peso, preferentemente al menos el 15% en peso, puede seleccionarse cualquier concentración adecuada para su reutilización.

La solución residual de cloruro de hierro de la presente invención puede obtenerse a partir del ácido clorhídrico residual generado, por ejemplo, en el decapado de acero usando ácido clorhídrico a una concentración del 18 - 20% en peso, en el pretratamiento de metalizado con cinc, el lixiviado de menas que contienen hierro mediante ácido clorhídrico o en el tratamiento por ataque químico de bastidores de semiconductores etc. Esta solución residual de cloruro de hierro comprende cloruro ferroso ( $\text{FeCl}_2$ ), que se forma por reacción de ácido clorhídrico y hierro en el procedimiento de lavado, y ácido clorhídrico libre. Adicionalmente, en los procedimientos de lavado y ataque químico

el ácido clorhídrico reacciona no solo con el hierro sino también con otros metales tales como, por ejemplo, cinc, níquel, cobre, aluminio, manganeso, cromo, titanio, cobalto, calcio, sodio y magnesio y, por lo tanto, contiene uno o más de estos cloruros metálicos como impurezas.

5 Dicha solución residual de cloruro de hierro se trata de acuerdo con la presente invención. La presente invención se explicará en el presente documento usando el ejemplo de un líquido residual de ácido clorhídrico descargado cuando el acero se lava con ácido clorhídrico.

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo de una realización preferida de la presente invención. La presente invención comprende (A) una etapa de concentración, (B) una etapa de oxidación, (C) una etapa de hidrólisis y (D) una etapa de separación y recuperación. Cada etapa se explicará con detalle a continuación en el presente documento.

#### 10 (A) Etapa de concentración

El líquido residual (1) de ácido clorhídrico contiene cloruro ferroso y una pequeña cantidad de ácido clorhídrico a una concentración del 0-5% en peso. En la etapa de concentración, el agua y el ácido clorhídrico libre contenido en dicho líquido residual (1) de ácido clorhídrico se evaporan parcialmente en un aparato 1 de concentración. El líquido residual (1) de ácido clorhídrico se suministra a un aparato 1 de concentración y se concentra a presión reducida, preferentemente a 10 - 50 kPa (presión absoluta), particularmente preferentemente a 20 - 30 kPa (presión absoluta), preferentemente a 65 - 100 °C, particularmente preferentemente a 80 - 90 °C.

Como se muestra en la Figura 1, el aparato 1 de concentración se calienta suministrando parte del líquido (2) concentrado tomado del aparato 1 de concentración al condensador 5 y reciclando el líquido obtenido del condensador 5, que se calienta a al menos 75 °C, al aparato 1 de concentración. En este caso, la presente invención puede realizarse a costes bastante menores que el procedimiento convencional de acuerdo con los documentos JP 2004-137118 A y US 3682592.

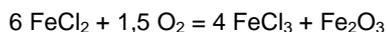
20 El líquido evaporado en el aparato 1 de concentración se condensa en el condensador 2 para obtener una solución acuosa condensada que contiene ácido clorhídrico si estuviera presente en el líquido residual de ácido clorhídrico.

En dicha etapa de concentración, el líquido residual (1) de ácido clorhídrico se concentra a una concentración de cloruro ferroso preferentemente de al menos el 30% en peso, más preferentemente del 40 - 45% en peso evaporando el componente agua. Si la concentración de cloruro ferroso es menor del 30% en peso, la reacción de oxidación resultará más lenta, lo que no es preferible. Por otro lado, si la concentración de cloruro ferroso es mayor del 50% en peso, el cloruro ferroso puede cristalizar y precipitar.

#### (B) Etapa de oxidación

30 El líquido (2) concentrado que se concentró en la etapa de concentración a una concentración de cloruro ferroso de al menos el 30% en peso, preferentemente al menos el 40% en peso, se suministra a un reactor 3 de oxidación, y el cloruro ferroso contenido en el líquido (2) concentrado se oxida a cloruro férrico. Como en la presente invención la concentración de cloruro ferroso es alta, como se ha descrito anteriormente, la velocidad de reacción de oxidación es muy alta. Pueden usarse tanto aire comprimido como oxígeno como un oxidante.

35 En la reacción de oxidación de cloruro ferroso a cloruro férrico, el cloruro ferroso reacciona con oxígeno y se convierte en cloruro férrico y óxido férrico de acuerdo con la siguiente fórmula de reacción.



Adicionalmente, en esta etapa de oxidación, el ácido clorhídrico libre contenido en el líquido (2) concentrado reacciona con parte del cloruro ferroso y se convierte en cloruro férrico de acuerdo con la siguiente fórmula.

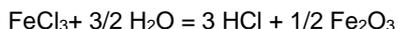


Como la reacción de oxidación de acuerdo con la fórmula de reacción anterior es una reacción exotérmica, la temperatura del líquido oxidado se controla y mantiene a 140-160 °C a presión superatmosférica.

Como en dicha etapa de oxidación la reacción de hidrólisis no transcurre en la forma de cloruro ferroso, la velocidad de oxidación de cloruro ferroso a óxido férrico tiene que ser tan alta como sea posible, preferentemente al menos un 95%, más preferentemente al menos un 99%. Si la velocidad de oxidación es baja, el FeCl<sub>2</sub> se acumulará en el líquido hidrolizado, lo que no es preferible. Adicionalmente, las impurezas de cloro contenidas en el óxido férrico recuperadas de la etapa de hidrólisis y descritas más adelante aumentarán, lo que no es preferible tampoco. Sin embargo, el presente procedimiento tiene la ventaja de que el cloruro ferroso no se acumulará, al menos parte del líquido que contiene óxido férrico generado en dicha etapa de hidrólisis puede recircularse a cualquier etapa previa, como se mostrará posteriormente en la Figura 2 del presente documento y, por lo tanto, la velocidad de oxidación no tiene por qué ser necesariamente completa.

(C) Etapa de hidrólisis

Posteriormente, dicho líquido (4) oxidado que contiene cloruro férrico se suministra a un reactor 4 de hidrólisis, y el cloruro férrico se hidroliza de acuerdo con la siguiente fórmula de reacción.



5 En la etapa de hidrólisis, el cloruro férrico se hidroliza y el óxido férrico y se generan grandes cantidades de cloruro de hidrógeno. En la presente invención, en esta etapa de hidrólisis, la concentración de cloruro férrico en el líquido en el reactor 4 de hidrólisis tiene que mantenerse a al menos el 65% en peso, preferentemente el 70 - 80% en peso. Si la concentración de cloruro férrico es menor del 65% en peso, la concentración de cloruro de hidrógeno recuperado será baja, lo que no es preferible. Por otro lado, si la concentración de cloruro férrico es demasiado alta, se generará oxiclورو de hierro (FeOCl) como subproducto, lo que no es preferible tampoco.

10 La temperatura para realizar la hidrólisis variará de acuerdo con la presión en el reactor 4 de hidrólisis. Si la temperatura de ebullición de la etapa de hidrólisis es menor de 155 °C a una concentración de cloruro férrico de al menos el 65% en peso, el oxiclورو de hierro (FeOCl) se generará como un subproducto, y el óxido de hierro contendrá cloro, etc. como impurezas. Si la presión en el reactor 4 de hidrólisis es presión normal (presión atmosférica), y la temperatura de hidrólisis es de 165 - 175 °C, se obtiene trióxido férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con una pureza significativamente mayor, que tiene un diámetro de partícula medio de 10 - 70 μm, preferentemente de 20 - 50 μm, que es ideal.

15 No es necesario que la presión en el reactor 4 de hidrólisis siempre sea una presión normal (presión atmosférica). Según se requiere, la presión puede aumentar a aproximadamente 0,3 MPa (presión absoluta) o, para proteger el material, la presión puede reducirse preferentemente a 0,05 - 0,1 MPa, más preferentemente a 0,08 - 0,1 MPa (presión absoluta).

20 Como se ha descrito anteriormente, la etapa de hidrólisis se realiza a presión normal, a alta presión o a baja presión mientras se mantiene la temperatura en el intervalo mencionado anteriormente, y mientras se mantiene la concentración de cloruro férrico en el líquido que contiene cloruro férrico en el reactor 4 de hidrólisis a un nivel de al menos el 65% y, preferentemente, mientras se mantiene la solución de cloruro férrico a hidrolizar en su estado de ebullición, lo que es preferible para retirar el agua y cloruro de hidrógeno del reactor 4 de hidrólisis para generar una corriente que contiene cloruro de hidrógeno.

(4) Etapa de separación y recuperación

25 Mediante hidrólisis en las condiciones descritas anteriormente, se generan óxido férrico y una corriente que contiene cloruro de hidrógeno en el reactor 4 de hidrólisis de acuerdo con la presente invención. El óxido de hierro y el ácido clorhídrico se separan y recuperan de acuerdo con la presente invención como se describe posteriormente en el presente documento. El óxido de hierro que contiene solo un poco de cloro tiene un diámetro de partícula medio que puede separarse fácilmente. El ácido clorhídrico recuperado puede ajustarse para que tenga una concentración apropiada de al menos el 10% en peso, preferentemente del 15% en peso, e incluso se recupera energía térmica eficazmente útil, que era difícil con los procedimientos convencionales.

30 En concreto, de acuerdo con la presente invención, las partículas de óxido férrico se separan del líquido (6), por ejemplo, en un separador centrífugo, en una prensa de filtro o incluso más preferentemente mediante un filtro banda, se lavan con agua, después se secan de nuevo en un horno de secado y se recuperan en forma de un polvo. De acuerdo con el análisis de difracción por rayos X, el óxido de hierro recuperado es casi exclusivamente trióxido férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), su diámetro de partícula es grande, su contenido de cloro es bajo. En contraste, el óxido de hierro obtenido de acuerdo con procedimientos convencionales tiene un diámetro de partícula pequeño, contiene cloro y no es muy puro.

35 Adicionalmente, como se ha mencionado anteriormente, las partículas de óxido férrico recuperadas de acuerdo con la presente invención preferentemente tienen un diámetro medio (D50) de 10 - 70 μm, más preferentemente de 20 - 50 μm, y pueden separarse y recuperarse fácilmente de las aguas madre. Si la temperatura de hidrólisis supera los 180 °C, el diámetro medio de las partículas generadas puede ser menor, lo que da como resultado que la separación del líquido (6) hidrolizado sea mucho más difícil.

40 De acuerdo con la presente invención, la corriente (5) que contiene cloruro de hidrógeno generada por hidrólisis se condensa en un condensador 5 y el ácido clorhídrico se recupera, pero en la presente invención el ácido clorhídrico puede recuperarse a cualquier concentración de al menos al 10% en peso, preferentemente al menos el 15% en peso. Si la concentración de clorhídrico recuperado tuviera que ajustarse a una concentración menor o mayor del 15 al 20% en peso, puede añadirse agua o una mezcla de agua/HCl procedente del condensador 2 a la corriente que contiene cloruro de hidrógeno antes de alimentarla al condensador 5 y condensarla, disminuyendo de esta manera la concentración de cloruro de hidrógeno y asegurando una alta temperatura de condensación del cloruro de hidrógeno. En este caso, un condensador de tipo contacto directo gas líquido o un condensador de tipo película descendente se usa como el condensador 5, se usa agua como líquido de absorción y la condensación de la corriente (5) que contiene cloruro de hidrógeno tiene lugar mientras el agua se añade antes o durante dicha etapa de

intercambio/recuperación de calor. El agua añadida a la corriente que contiene cloruro de hidrógeno puede ser agua pura suministrada desde el exterior o puede usarse también una solución acuosa (3) condensada obtenida de dicha etapa de concentración. Este último caso es incluso más útil, porque la solución acuosa condensada contiene cloruro de hidrógeno y este cloruro de hidrógeno puede recuperarse también. El calor obtenido de dicho condensador 5, que preferentemente tiene una temperatura de al menos 75 °C, se usa como medio calefactor para calentar el líquido a concentrar (2) en dicha etapa de concentración. Por supuesto, también es posible usar la corriente (5) que contiene cloruro de hidrógeno para un calentamiento directo del concentrador 1, por ejemplo, guiando la corriente a través de serpentines proporcionados alrededor del concentrador 1.

Como alternativa, puede usarse un medio de transferencia de calor para transferir el calor generado por condensación de la corriente (5) que contiene cloruro de hidrógeno al concentrador 1, de nuevo para calentar una circulación externa del líquido (2) o para calentar el concentrador 1 directamente.

En cualquier caso, la presente invención puede realizarse a costes bastante menores que los procedimientos convencionales de acuerdo con los documentos US 3 682 592 B o JP 2004-137118 A.

Como en la presente invención, se recupera ácido clorhídrico que tiene una concentración de hasta el 20% en peso y, de esta manera, la temperatura de condensación de la corriente que contiene cloruro de hidrógeno en el condensador 5 es alta, es fácil de obtener un medio calefactor de alta temperatura para el procedimiento de condensación, que preferentemente tiene al menos 75 °C, más preferentemente 75 °C - 110 °C, aún más preferentemente 90 - 108 °C. En la presente invención, esto es posible porque la hidrólisis se realiza en dicho intervalo de temperaturas de ebullición altas de 155 - 200 °C y, por lo tanto, la presión relacionada asegura una alta temperatura de condensación de la corriente que contiene cloruro de hidrógeno generada en el reactor 4 de hidrólisis. Como en el procedimiento convencional de acuerdo con el documento JP 2004-137118 A, la hidrólisis se realiza a una menor temperatura de aproximadamente 125 - 150 °C debido a la presión reducida, cualquier medio calefactor obtenido solo tendrá 60 °C o menor, incluso si el procedimiento se realiza de la misma manera, y es difícil usar eficazmente un medio calefactor que tenga dicha temperatura baja.

Por otro lado, en la presente invención, si la concentración es del 20 - 35% en peso, preferentemente del 25 - 35% en peso, del ácido clorhídrico recuperado es apropiado tal cual, la condensación en el condensador 5 se realiza sin ninguna adición de agua o solución acuosa desde la etapa de concentración, mientras que la temperatura resultante del medio calefactor depende de la concentración de cloruro de hidrógeno en la corriente que contiene cloruro de hidrógeno. Dicho ácido clorhídrico altamente concentrado del 20 - 35% en peso puede usarse ventajosamente en una amplia diversidad de campos.

La Figura 2 muestra un diagrama de flujo de otra realización preferible de la presente invención. Los números en la Figura 2 tienen los mismos significados que en la Figura 1. En la realización de la Figura 2, una parte del líquido hidrolizado que contiene óxido férrico (6) tomado desde el reactor 4 de hidrólisis se añade al líquido (4) oxidado suministrado al reactor 4 de hidrólisis y se recicla al reactor 4 de hidrólisis. El resto se añade al líquido (2) concentrado descargado de la etapa de concentración en este ejemplo como se muestra en la Figura 2. Al menos parte del líquido que contiene óxido férrico generado en dicha etapa de hidrólisis se recircula a cualquier etapa previa. Como alternativa, al menos parte del líquido que contiene óxido férrico generado mediante dicha etapa de hidrólisis se recircula a la solución residual de cloruro de hierro o a cualquier otra etapa del procedimiento previa.

Esta realización tiene la ventaja de que incluso si la velocidad de oxidación en el reactor de oxidación no es suficiente, esto no tendrá ningún efecto negativo, tal como reducir la velocidad de recuperación de ácido clorhídrico debido a la acumulación de cloruro ferroso. En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá más concretamente usando ejemplos pero, por supuesto, la invención no debe entenderse como limitada a los mismos. A menos que se especifique de otra manera, "porcentaje" significa "porcentaje en peso".

#### Ejemplo 1:

El líquido (1) descargado del procedimiento de lavado de acero con ácido clorhídrico se trató de acuerdo con el diagrama de flujo de la figura 1. El líquido (1) descargado tenía la siguiente composición:

$\text{FeCl}_2$ : 22,0%,  $\text{FeCl}_3$ : 0,0%,  $\text{HCl}$ : 1,7%,  $\text{H}_2\text{O}$ : 76,5%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,0%. Su temperatura era 70 °C.

El líquido (1) descargado se suministró a un aparato 1 de concentración FRP a una velocidad de 15000 kg/hora. La presión en el aparato 1 de concentración se redujo a 32 kPa usando una bomba de vacío a través del condensador 2. El líquido en el aparato de concentración se calienta en el condensador 5 mediante dicha corriente que contiene cloruro de hidrógeno descargada del reactor 4 de hidrólisis en una circulación externa.

7932 kg/hora de líquido (2) concentrado enriquecido en cloruro ferroso, que estaba compuesto de  $\text{FeCl}_2$ : 41,6%,  $\text{FeCl}_3$ : 0,0%,  $\text{HCl}$ : 0,6%,  $\text{H}_2\text{O}$ : 57,8%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,0%, y 7067 kg/hora de líquido (3) concentrado, que estaba compuesto de  $\text{FeCl}_2$ : 0,0%,  $\text{FeCl}_3$ : 0,0%,  $\text{HCl}$ : 3,0%,  $\text{H}_2\text{O}$ : 97,0%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,0% se obtuvieron a partir del aparato 1 de concentración.

Después, dicho líquido (2) concentrado se suministró al reactor 3 de oxidación a una velocidad de 7932 kg/hora y se oxidó con oxígeno. El reactor 3 de oxidación se mantuvo a una presión de 0,7 MPa y una temperatura de 150 °C y se suministró oxígeno a una velocidad de 206 kg/hora. El tiempo de residencia en el reactor de oxidación fue de 4 horas. Se obtuvieron 8139 kg/hora de líquido que contiene óxido férrico a partir del reactor 3 de oxidación, que tenía la siguiente composición:

$\text{FeCl}_2$ : 0,0%,  $\text{FeCl}_3$ : 35,1%,  $\text{HCl}$ : 0,0%,  $\text{H}_2\text{O}$ : 56,9%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 8,1%.

Este líquido (4) oxidado que contiene cloruro férrico se suministró al reactor 4 de hidrólisis. La hidrólisis se realizó calentando el líquido que contiene óxido férrico (6) retirado del reactor 4 de hidrólisis a través del cambiador de calor 6 y reciclándolo al reactor 4 de hidrólisis, manteniendo una presión de 0,1 MPa, una temperatura de 175 °C y una concentración de cloruro férrico del 77% en peso.

Debido a la hidrólisis, se obtuvo una corriente que contiene cloruro de hidrógeno (5) desde el reactor 4 de hidrólisis que tenía la siguiente composición:

$\text{FeCl}_2$ : 0,0%,  $\text{FeCl}_3$ : 0,0%,  $\text{HCl}$ : 29,0%,  $\text{H}_2\text{O}$ : 82,0%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,0%.

Dicha corriente que contiene cloruro de hidrógeno (5) se suministró a un condensador 5 de tipo contacto directo gas líquido. En el condensador 5 de tipo contacto directo gas líquido, el líquido (3) condensado obtenido de dicho aparato 1 de concentración se usó como líquido de absorción, y el líquido circulado del aparato 1 de concentración se usó calentado. Por lo tanto, se recuperó ácido clorhídrico que tenía una concentración del 18% en peso del condensador 5 de tipo de contacto directo gas líquido. Por otro lado, el líquido que contiene óxido de hierro (6) se sometió a separación sólido-líquido usando un filtro centrífugo para obtener óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en polvo que tenía un diámetro de partícula medio de 30  $\mu\text{m}$  y que contenía un 0,1% en peso de cloro. El filtrado se recicló a través del cambiador de calor 6 al reactor 4 de hidrólisis.

El líquido recirculado del aparato 1 de concentración obtenido a partir de dicho condensador 5 a una temperatura de 95 °C se enfrió a 70 °C mediante evaporación de agua y ácido clorhídrico en el aparato 1 de concentración. El líquido (2) se devolvió de nuevo al condensador 5 de tipo contacto directo gas líquido para calentarlo mediante la corriente (5) que contiene cloruro de hidrógeno generada en el reactor 4 de hidrólisis. En todo el procedimiento descrito anteriormente, es decir, en la etapa de concentración, la etapa de oxidación y en la etapa de hidrólisis, la única energía proporcionada era al cambiador de calor 6, la cantidad de calor suministrado como vapor fue 9200 kg/h.

### Ejemplo 2: Ejemplo comparativo

Se usó un líquido (1) descargado que tenía la misma composición que el tratado en el ejemplo de ejecución 1. El procedimiento era el mismo que en el ejemplo 1, excepto que la etapa de hidrólisis se realizó en las condiciones descritas en el documento JP 2004-137118 A, es decir, a una presión reducida de 100 mm de Hg a 145 °C. Como resultado, la corriente que contiene cloruro de hidrógeno generada en el reactor de hidrólisis 4 se suministró al condensador 5, y se recuperó ácido clorhídrico que tenía una concentración del 29% en peso por condensación con un medio acuoso. Como la temperatura del medio acuoso descargado del condensador 5 era tan baja como 40 °C, era difícil usarlo eficazmente.

Por otro lado, el líquido (6) que contiene óxido férrico generado en el reactor 4 de hidrólisis se sometió a separación sólido-líquido y el diámetro de partícula medio obtenido era de 10  $\mu\text{m}$  o menor, es decir, el polvo de óxido de hierro era extremadamente difícil de filtrar. En este caso, en todo el procedimiento, es decir, en la etapa de concentración, en la etapa de oxidación y en la etapa de hidrólisis, la cantidad de calor suministrada como vapor desde el exterior era 17960 kg/h, un 95% mayor que en el ejemplo 1.

### Ejemplo 3:

En este ejemplo, parte del líquido que contiene óxido férrico generado en la etapa de hidrólisis en el ejemplo 1 se añadió al líquido concentrado que contiene cloruro ferroso obtenido en la etapa de concentración y se suministró al reactor de oxidación mencionado anteriormente de acuerdo con el diagrama de flujo de la Figura 2. Después de concentrar el líquido (1) descargado de la etapa de lavado en el ejemplo 1, cuando se añadió como líquido (2) al reactor 3 de oxidación, el líquido que contiene óxido férrico (6) se añadió a una velocidad de 16000 kg/h para dar una alimentación de 23900 kg/h el reactor 3 de oxidación, dando una solución con la siguiente composición:

$\text{FeCl}_2$ : 12,7%,  $\text{FeCl}_3$ : 50,4%,  $\text{HCl}$ : 0,2%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,5%.

En el reactor de oxidación, la presión se mantuvo a 0,7 MPa, la temperatura se mantuvo a 150 °C y se añadieron 206 kg/h de oxígeno como en el ejemplo 1. Este tiempo, el tiempo de residencia en el reactor de oxidación, fue de 2 horas. Se obtuvieron 24100 kg/h de líquido oxidado que contenía cloruro férrico del reactor 3 de oxidación, que tenía la siguiente composición:

$\text{FeCl}_2$ : 0,7%,  $\text{FeCl}_3$ : 61,3%,  $\text{HCl}$ : 0,0%,  $\text{H}_2\text{O}$ : 34,9%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 3,1%.

## ES 2 391 743 T3

Este líquido oxidado que contenía cloruro férrico (4) se suministró al reactor 4 de hidrólisis, y se obtuvieron los mismos resultados que en el ejemplo 1.

5 Este tiempo, el tiempo de residencia en el reactor de oxidación, era solo de aproximadamente la mitad de duración que en el ejemplo 1, y la velocidad de oxidación era de aproximadamente el 90%, pero incluso aunque algo del  $\text{FeCl}_2$  no oxidado permaneciera en el líquido hidrolizado, no se acumulaba en el sistema, y se obtuvieron resultados estables.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para procesar una solución residual de cloruro de hierro que comprende cloruro ferroso, cloruro férrico o posibles mezclas de los mismos, y opcionalmente ácido clorhídrico libre, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- 5 • una etapa de concentración, en la que dicha solución residual de cloruro de hierro se concentra hasta un líquido concentrado que tiene una concentración total de cloruro de hierro de al menos el 30% en peso, preferentemente al menos el 40% en peso;
- opcionalmente una etapa de oxidación, en la que el cloruro ferroso contenido en el líquido concentrado obtenido de dicha etapa de concentración se oxida a cloruro férrico para obtener un líquido que contiene cloruro férrico;
- 10 • un etapa de hidrólisis, en la que el líquido que contiene cloruro férrico obtenido opcionalmente de dicha etapa de oxidación se hidroliza a una temperatura de 165 - 175 °C mientras se mantiene la concentración de cloruro férrico a un nivel de al menos el 65% en peso, para generar una corriente que contiene cloruro de hidrógeno y un líquido que contiene óxido férrico, y
- una etapa de separación, en la que el óxido férrico se separa de dicho líquido que contiene óxido férrico obtenido en dicha etapa de hidrólisis, y
- 15 • una etapa de recuperación, en la que la corriente que contiene cloruro de hidrógeno obtenida en dicha etapa de hidrólisis se condensa para recuperar ácido clorhídrico a una concentración de al menos el 10% en peso, preferentemente al menos el 15% en peso,

20 **caracterizado porque** la energía de condensación de la corriente que contiene cloruro de hidrógeno obtenida en la etapa de hidrólisis se usa directa o indirectamente como una fuente calefactora para dicha etapa de concentración, realizándose dicha etapa de concentración a presión reducida.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se añade agua a la corriente que contiene cloruro de hidrógeno obtenida en dicha etapa de hidrólisis antes o durante dicha etapa de recuperación y tiene lugar la condensación, recuperando de esta manera el ácido clorhídrico de dicha corriente a cualquier concentración ajustable de al menos el 10% en peso, preferentemente al menos el 15% en peso y dicha corriente que contiene cloruro de hidrógeno es una fuente calefactora para proporcionar una temperatura de al menos 75 °C durante dicha etapa de concentración.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la solución acuosa condensada obtenida de dicha etapa de concentración se usa además de o en lugar de dicha agua añadida a la corriente que contiene cloruro de hidrógeno.

4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el líquido concentrado de dicha etapa de concentración es calentado mediante dicha corriente que contiene cloruro de hidrógeno en una circulación externa de la etapa de concentración.

5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la corriente que contiene cloruro de hidrógeno es condensado para dar ácido clorhídrico a una concentración del 20 al 35% en peso.

6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** al menos parte del líquido que contiene óxido férrico generado por dicha etapa de hidrólisis se recircula a cualquier etapa previa.

40 7. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la solución residual de cloruro de hierro es el resultado del decapado de acero, el pretratamiento de metalizado con cinc, el lixiviado de menas que contienen hierro mediante ácido clorhídrico o del tratamiento por ataque químico de bastidores de semiconductores.

45

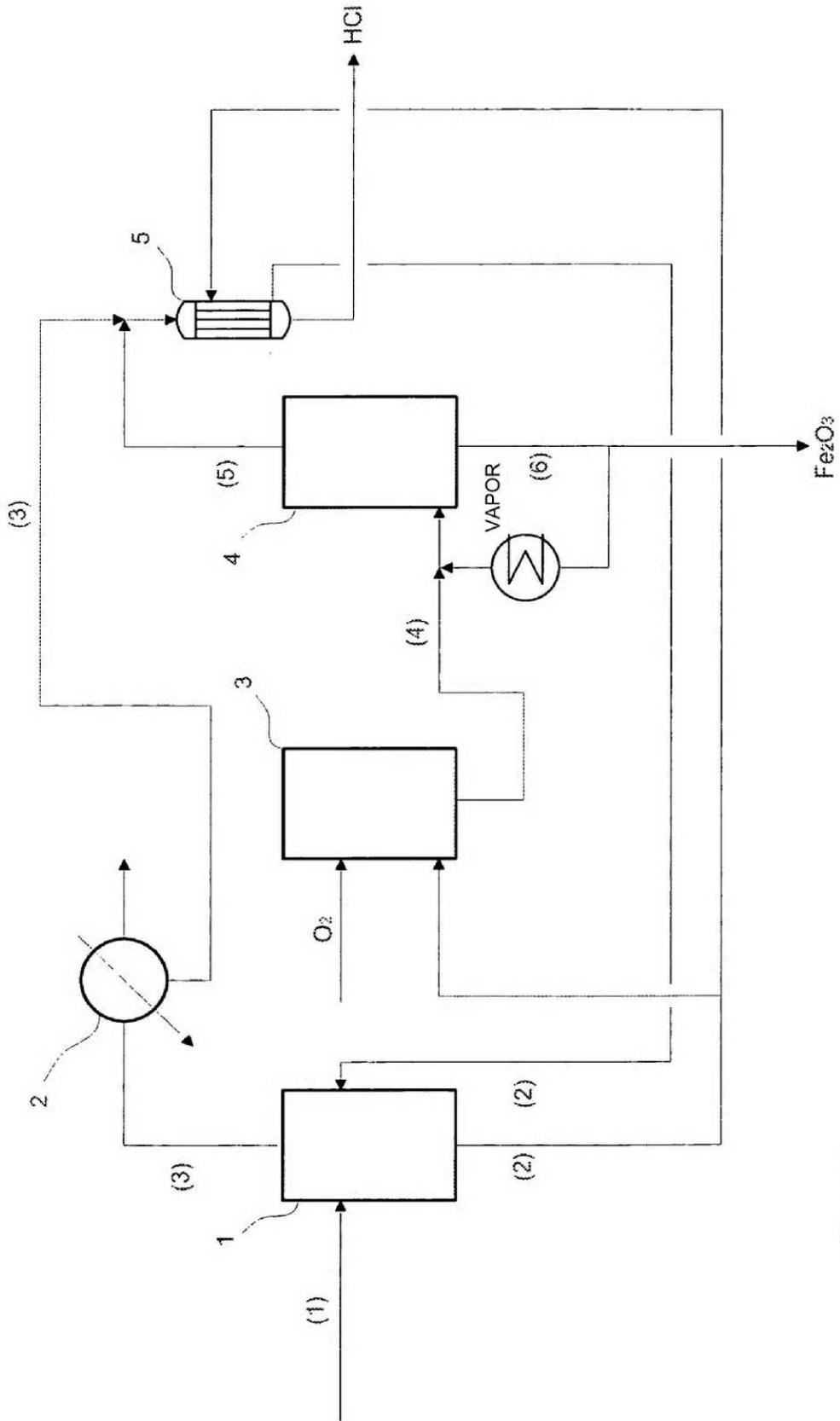


Figura 1

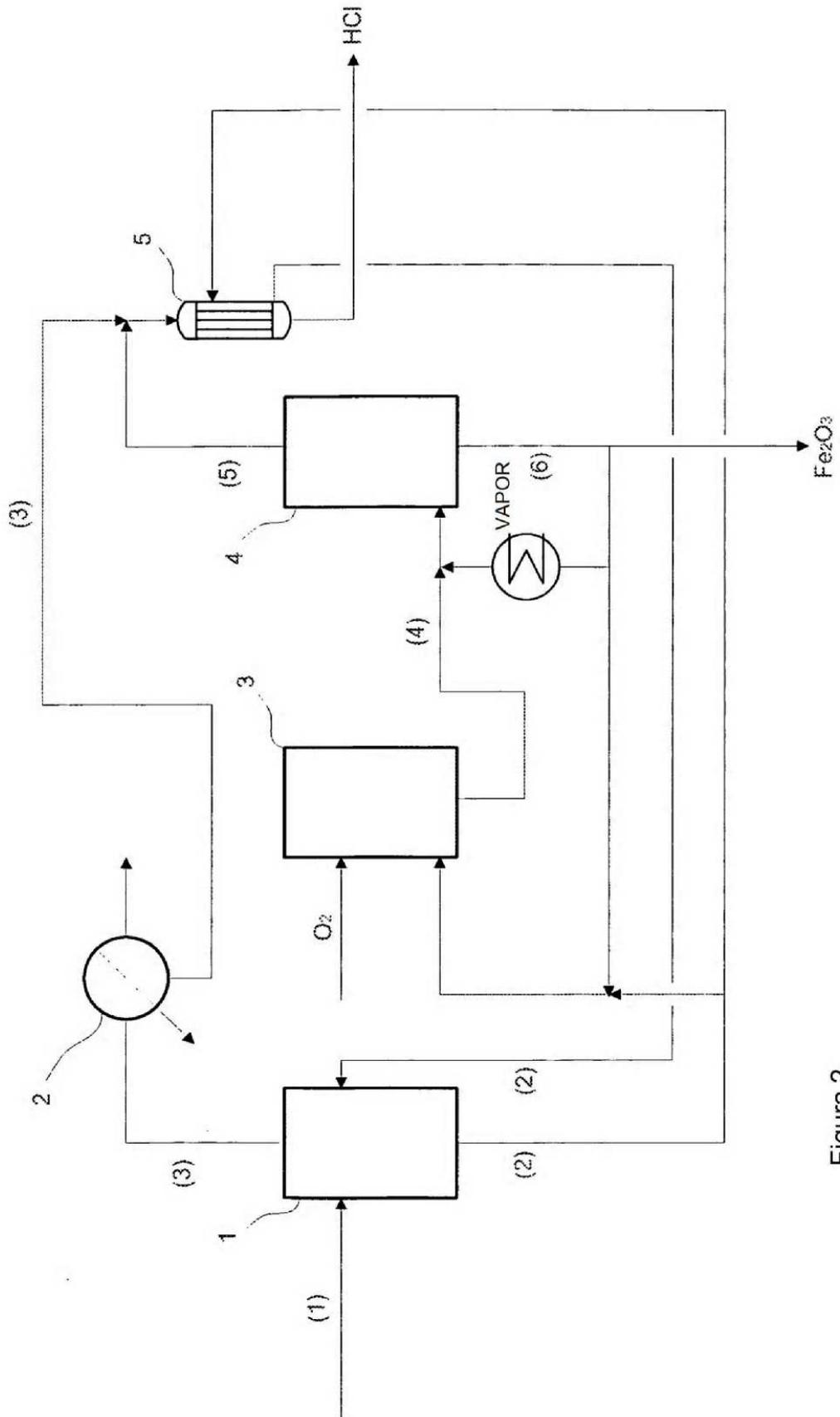


Figura 2