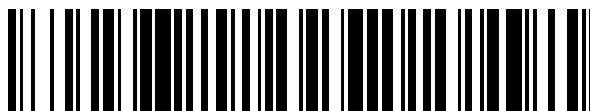


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 459**

51 Int. Cl.:

C01G 49/14 (2006.01)

C23G 1/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2006 E 06000440 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 1746074**

54 Título: **Proceso para la fabricación de sulfato de hierro**

30 Prioridad:

10.02.2005 IT PI20050015

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.02.2014

73 Titular/es:

**TIOXIDE EUROPE S.R.L. (50.0%)
LOCALITA CASONE 1
58020 SCARLINO GR, IT y
DELL'OMODARME, Mario Alberto (50.0%)**

72 Inventor/es:

**DELL'OMODARME, MARIO ALBERTO y
BARONTI, RUTILIO**

74 Agente/Representante:

LAHIDALGA DE CAREAGA, José Luis

ES 2 442 459 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

Proceso para la fabricación de sulfato de hierro

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso de producción para obtener sulfato de hierro y en particular, se refiere a un proceso de producción para obtener sulfato de hierro a partir de líquidos residuales industriales.

10 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA ANTERIOR

En condiciones normales, se obtiene sulfato de hierro utilizando líquidos residuales industriales procedentes de procesos químicos, tales como la producción de dióxido de titanio por el proceso del sulfato o a partir de procesos tecnológicos, tales como el proceso de decapado de láminas metálicas o de productos de hierro en general.

15 En la producción de dióxido de titanio por el proceso del sulfato, que utiliza como mineral de partida a la ilmenita (50% TiO_2) o ilmenita con el hierro eliminado (80% TiO_2), se produce una gran cantidad de ácido sulfúrico agotado como residuo principal. Además, en el caso de decapado, el líquido residual contiene todavía un alto porcentaje de ácido sulfúrico libre. En ambos casos, el agua residual ácida debe ser completamente neutralizada o someterse a procesos que utilicen su fracción ácida, tal como la alimentación de escorias de hierro, o también denominado hierro viejo, para obtener heptahidrato del sulfato de hierro. Además de los dos casos anteriormente citados, existen otros procesos a partir de los cuales se derivan líquidos ácidos residuales que contienen sales y que son susceptibles de recuperar parte de la acidez libre mediante reacción con hierro viejo para obtener sulfato de hierro.

25 Diferentes procesos son conocidos para obtener sulfato de hierro o vitriolo verde ('*copperas*'). En el documento US 1.667.693 se describe un proceso que proporciona como solución de partida un "lodo" ácido procedente del decapado de subproductos de hierro. Este "lodo" ácido contiene, entre otras impurezas de diversos tipos, en particular sulfato de hierro en solución con presencia de ácido sulfúrico libre. El proceso proporciona la reacción con el hierro viejo mediante la acidez residual del lodo y una etapa de refrigeración para la precipitación del heptahidrato del sulfato de hierro. En este proceso, el sulfato de hierro se obtiene solamente alimentando el denominado hierro viejo procedente de escorias, de lo que se derivan altos costes de producción debido al coste relativamente alto del hierro viejo.

35 Otros procesos se describen en los documentos US 2.771.342 y GB 975.464. Proporcionan etapas que confieren características adicionales a los productos finales (pigmentos de óxido de hierro, etc.) y no son adecuados para obtener un producto intermedio de más bajo coste.

40 En el documento US 1667693, un "lodo" que se deriva de la limpieza de las escamas de residuos de hierro se pone en un licor de "decapado" que consiste en ácido sulfúrico y agua. La escama se disuelve en el ácido sulfúrico obteniendo sulfato ferroso y ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico del "lodo" reacciona con el hierro viejo obteniéndose sulfato de hierro. El hierro del sulfato ferroso se obtiene prácticamente por el hierro añadido como escoria, con los costes de materias primas pertinentes.

45 En el documento US 5968229, soluciones que contienen metales se purifican utilizando magnetita y/o hierro metálico.

SUMARIO DE LA INVENCION

50 Por lo tanto, es una característica de la invención dar a conocer un proceso de producción de sulfato de hierro que es más económico que los procesos de la técnica anterior con respecto a los costes de consumo de energía así como los costes de los materiales.

Estas y otras características se realizan con un proceso de producción de sulfato de hierro, a modo de ejemplo, según la invención, que comprende:

- 55
- una primera reacción en donde una solución de partida que contiene ácido sulfúrico (H_2SO_4) se hace reaccionar con una cantidad medida de escamas de óxido de hierro (Fe_3O_4) obteniéndose una solución intermedia que contiene sulfato de hierro (FeSO_4) y sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$),
 - 60 - una segunda reacción en donde la solución intermedia se hace reaccionar con hierro viejo transformando el sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) presente en sulfato de hierro (FeSO_4), en donde en la solución final el sulfato de hierro (FeSO_4) es el único compuesto basado en hierro.

65 En particular, la primera y la segunda reacción anteriormente descritas se realizan por separado y en una forma de realización preferida, para las dos reacciones se utilizan diferentes tiempos y reactores químicos.

De este modo, avanzando la primera reacción, la cantidad total de hierro en escorias requerido para obtener el sulfato de hierro se reduce al mínimo. Con más detalle, una reacción al mismo tiempo de las escamas de óxido de hierro y del hierro viejo, realizada en un reactor químico único, no permitirá aprovechar adecuadamente la contribución de las escamas. Esto sucede así porque el ácido sulfúrico tiene una reacción preferente con el hierro en escorias. En cambio, según la forma de realización preferida de la invención, solamente una parte del hierro requerido (menos del 40%) se suministra a través del hierro en escorias, mientras que la mayor parte del hierro se suministra por intermedio de escama de óxido de hierro, que procede de los ciclos para la obtención de acero, cuyo coste con respecto al hierro en escorias es casi diez veces más bajo.

En particular, la solución de partida, basada en el ácido sulfúrico, puede seleccionarse del grupo constituido por:

- material residual procedente de la industria para la obtención de dióxido de titanio,
- soluciones agotadas de diversa naturaleza que contienen fracciones ácidas, agua de decapado residual, etc.,
- ácido de obtención reciente.

En una forma de realización preferida, la primera reacción se realiza a una temperatura establecida entre 60 y 95°C y, preferentemente en un margen de temperatura entre 70 y 90°C. Más favorablemente, la primera reacción se realiza a una temperatura establecida entre 75 y 85°C.

En otra forma de realización preferida, la primera reacción se interrumpe cerca del límite de solubilidad del sulfato de hierro en su "agua madre", con lo que se evita la cristalización del sulfato de hierro que, al depositarse sobre el hierro viejo, interferiría con la reacción.

Al final de la segunda reacción, la solución final obtenida es ventajosamente enfriada para llevarla a una temperatura establecida entre 50 y 70°C y preferentemente, entre 55 y 65°C.

En una forma de realización preferida, la solución final puede someterse a una etapa de concentración para obtener una solución con una concentración determinada de sulfato de hierro, en particular, por medio de evaporación que aproveche el calor desarrollado durante la primera y la segunda reacción.

En otra forma de realización preferida, la solución final se somete a filtrado obteniendo:

- sulfato de hierro,
- agua madre que es objeto de ciclado flujo arriba del proceso porque puede tomar parte de nuevo en dicha primera y/o segunda reacción.

Una instalación para la obtención de sulfato de hierro mediante una solución de ácido sulfúrico comprende:

- un medio para hacer que la solución antes descrita reaccione con una cantidad medida de escamas de hierro,
- un medio para hacer que la solución, antes descrita, reaccione con el hierro viejo,
- un cristalizador en donde una solución final que sale desde dicho medio, en la que el sulfato de hierro es el único compuesto basado en hierro y está separado del agua madre.

En una primera forma de realización, a modo de ejemplo, dicho medio para hacer que la solución antes descrita reaccione con una cantidad medida de escamas, comprende un primer reactor químico y dicho medio para hacer que la solución antes descrita reaccione con una cantidad medida de hierro en escorias comprende un segundo reactor químico flujo abajo del primer reactor químico.

En una segunda forma de realización, a modo de ejemplo, dicho medio para hacer que la solución antes descrita reaccione con una cantidad medida de escama y dicho medio para hacer que la solución antes descrita reaccione con una cantidad medida de hierro viejo, comprende un reactor químico único.

La invención se describirá ahora en una forma no limitativa, mediante los ejemplos siguientes desde 1 a 4.

Ejemplo 1

En un proceso realizado en la forma ahora descrita, se utiliza ácido agotado procedente de la producción de dióxido de titanio por el proceso del sulfato. En particular, 2000 ml de una solución de ácido sulfúrico, como la indicada en la Tabla 1 siguiente, se coloca en un recipiente de 4 litros con un diámetro de 120 mm, que tiene un agitador con

ES 2 442 459 T3

cuchilla helicoidal de 60 mm girando a 300 revoluciones por minuto.

Tabla 1

Elemento	Unidad de medida	Cantidad
Acidez libre	g/l	298
Fa	g/l	20
Mg, Ti, Al	g/l	8 – 12
Mn, Cr, Ni, Zn	ppm	Menos de 700

5

g/l: gramos/litro

ppm: partes por millón

10 La temperatura se elige al valor mínimo de 70°C; para conseguir la temperatura elegida, se añaden 500 g de escama de Fe₃O₄. Transcurridos de 8 a 10 minutos, se consigue la temperatura de 80°C y se mantiene durante 40 minutos sin calentamiento adicional.

15 La solución, transparente y sin precipitados, es luego objeto de decantación, durante algunos minutos, para separar la escama no reaccionada y luego, se transfiere a un recipiente similar al anterior, en donde se añaden 200 g de elementos de hierro viejo de pequeño tamaño.

20 La reacción prosigue naturalmente a la temperatura de 70 a 75°C hasta alcanzar el límite de solubilidad del sulfato de hierro a 70°C, en cuyo momento la solución se transfiere a un pequeño cristizador que tiene un agitador para controlar la granulometría de los cristales (entre 0,1 y 1 mm). A continuación, enfriando hasta 1°C, se obtienen aproximadamente 1300 g de heptahidrato del sulfato de hierro y 840 ml de agua madre se separan. El volumen pasa desde 2.000 a 840 ml debido a la evaporación (concentración) causada por la exotermicidad de la reacción anterior, además de la sustracción de agua de cristalización desde el heptahidrato de sulfato de hierro. Los cristales obtenidos son de FeSO₄·7H₂O al 92,8% con un contenido en hierro Fe del 18,4%, para cuya obtención se han consumido 255 g de Fe₃O₄ y 76,6 g de Fe.

25

La tabla siguiente muestra el consumo de hierro con referencia a 1000 g de heptahidrato de sulfato de hierro:

Origen de Fe	para 1,3 kg FeSO ₄ ·7H ₂ O	Fe para 1 kg FeSO ₄ ·7H ₂ O	(%)
Fe ₃ O ₄	255 = 184,46 Fe	141,89	70,7
Fe	76,6	58,9	29,3

30 En las numerosas reacciones realizadas, el agua madre y la cantidad de Fe están incluidos en los márgenes siguientes:

Elemento	Unidad de medida	Cantidad
H ₂ SO ₄	g/l	120 – 140
Fe	g/l	35 – 40

35 El calor proporcionado solamente es el necesario para calentar la solución hasta una temperatura de 80°C a partir de la temperatura ambiente, antes de añadir la escama de óxido de hierro, mientras que para todo el resto del proceso no se añade ninguna energía.

Ejemplo 2

40 El proceso es similar al descrito en el ejemplo 1, con la excepción de la composición de la solución de partida que es:

- 910 ml de ácido agotado,
- (composición de la tabla 1),
- 840 ml de agua madre (Ejemplo 1),
- 250 g de H₂SO₄ diluido en 114 g de H₂O.

50

Las reacciones son completamente similares a las del ejemplo 1 dando lugar a un proceso continuo con ausencia total de transferencia de subproductos para someterse a tratamientos sucesivos, cuyo límite es exclusivamente las tolerancias sobre las impurezas.

5 Ejemplo 3

El proceso es similar al descrito en el ejemplo 1 con respecto a la reacción con la escama de óxido de hierro y luego, la reducción con hierro viejo, pero en lugar de transferir la solución en el cristizador y la separación de líquido-sólido posterior por enfriamiento, la solución todavía transparente se transfiere a otro recipiente y su temperatura se ajusta a 72°C, la rotación del agitador disminuye a 70 revoluciones por minuto y la solución se deja evaporar durante 90 minutos durante los cuales se forma un precipitado blanquinoso.

Entonces, cesa la reacción, se filtra el producto obtenido que, sometido a análisis, es monohidrato de sulfato de hierro.

15 Ejemplo 4

Utilización de solución de decapado agotada con ácido sulfúrico, en donde 1.000 ml de solución agotada, procedente del decapado de productos de hierro, se coloca en un recipiente de 4 litros con un diámetro de 120 mm, que tiene un agitador con cuchilla helicoidal de 60 mm que gira a la velocidad de 200 revoluciones por minuto. La composición de la solución viene dada en la tabla 2.

Tabla 2

Elemento	Unidad de medida	Cantidad
Acidez libre	g/l	350 – 370
Fe	g/l	100 – 110
Mn, Cr, Ni, Zn, Cu, etc.	ppm	Menos de 1.200

25 La temperatura de la reacción se ha establecido en el valor mínimo de 70°C y luego se han añadido 250 g de Fe₃O₄. Transcurridos de 8 a 10 minutos, la temperatura alcanza el valor de 80°C que se mantiene sin suministro adicional de calor durante 15 a 20 minutos.

30 La solución, todavía sin precipitado, se hace decantar durante unos minutos para separar la escama no reaccionada y se transfiere a un recipiente similar al anterior, en donde se añaden 100 g de hierro viejo de pequeño tamaño. La reacción prosigue naturalmente a una temperatura de 70 a 75°C hasta alcanzar el límite de solubilidad de sulfato de hierro a 70°C, en cuyo momento la solución se transfiere a un pequeño cristizador que tiene un agitador para controlar la granulometría de los cristales (entre 0,1 y 1 mm).

35 Enfriando hasta 1°C se obtienen aproximadamente 652 g de heptahidrato de sulfato de hierro, para cuya producción, además del hierro ya contenido en la solución de partida, solamente se añaden 54,18 g de Fe₃O₄ y 13,06 de Fe. La tabla siguiente indica la fuente de suministro de hierro:

Suministro de Fe	para 652 g FeSO ₄ ·7H ₂ O	Fe para 1.000 g FeSO ₄ ·7H ₂ O	(%)
Fe ₃ O ₄	54,18 = 39,19 de Fe	60,10	75
Fe	13,06	20,03	25

40 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

La invención se mostrará ahora con la siguiente descripción de una forma de realización, a modo de ejemplo, de una instalación, de modo ejemplar pero no limitativo, con referencia a los dibujos adjuntos, en donde:

- la Figura 1 es una representación diagramática de un diagrama de flujo de un proceso en una instalación para obtener sulfato de hierro, según la invención;
- 50 - la Figura 2 es una representación diagramática de un diagrama de flujo de un proceso en una instalación para obtener sulfato de hierro como alternativa a la representada en la Figura 1.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE FORMAS DE REALIZACIÓN PREFERIDAS A MODO DE EJEMPLO

55 Con referencia a la Figura 1, una instalación para la obtención de sulfato de hierro, según la invención, proporciona un primer reactor químico 30 en donde, mediante los conductos 11 y 22, se suministra una solución de partida que

5 contiene ácido sulfúrico en una concentración medida. La solución de partida, a modo de ejemplo, una solución agotada que se deriva de la industria para obtener dióxido de titanio, reacciona con escama de óxido de hierro anteriormente depositada en un reactor químico 30. Al final de la reacción, se obtiene una solución intermedia que incluye sulfato de hierro y sulfato férrico. A continuación, se suministra, mediante un conducto 12, en un segundo reactor químico 31 en donde reaccione con hierro viejo allí presente. Más en detalle, el sulfato férrico presente en la solución intermedia reacciona con el hierro viejo y lo transforma en sulfato de hierro (Fe_3O_4), de modo que, en la solución resultante, el sulfato de hierro es el único compuesto basado en hierro. Para evitar la cristalización del sulfato de hierro, la segunda reacción se detiene cerca del límite de solubilidad de sulfato de hierro en su agua madre. Desde el reactor químico 31, la solución intermedia se transfiere luego por una bomba 41 a un cristalizador 10 35 que tiene un agitador que está conectado a un sistema de vacío 60 mediante un conducto 23. La etapa de alimentación de la solución final al cristalizador 35 se controla por una válvula 50, dispuesta a lo largo del conducto 14 que lleva al reactor químico 31. En el cristalizador 35, la granulometría de los cristales se comprueba para permanecer dentro de valores predeterminados establecidos entre 0,1 y 1 mm. Una vez enfriada a una temperatura predeterminada, la solución final se transfiere mediante una bomba 42 a una máquina centrífuga 36 en donde se obtiene la separación del agua madre desde los cristales de heptahidrato de sulfato de hierro. El agua madre se envía luego a un depósito 37 y luego, es objeto de ciclado flujo arriba del proceso 1 mediante una bomba 43.

20 En la Figura 2, se ilustra un proceso alternativo, semejante al anteriormente descrito, para preparar heptahidrato de sulfato de hierro. La diferencia esencial entre los dos procesos consiste en el modo con el que se realizan las dos reacciones principales. Más en detalle, en el proceso ilustrado en la Figura 2, las dos reacciones se realizan en un depósito único. Esta forma de realización, a modo de ejemplo, representa un caso intermedio entre los procesos de la técnica anterior y el proceso representado en la Figura 1. De hecho, según la invención, es posible también, en este caso, reducir la cantidad de hierro viejo que puede utilizarse para preparar sulfato de hierro con respecto a los procesos de la técnica anterior. Además, el uso de un reactor químico único 30' en lugar de dos reactores químicos distintos 30 y 31 de la primera forma de realización representa una estructura simplificada de la instalación con la subsiguiente reducción de los costes. Sin embargo, la primera realización, a modo de ejemplo, tiene un más alto rendimiento con respecto a la más baja cantidad de escoria requerida.

30 La descripción anterior de una forma de realización específica dará a conocer completamente la invención según el punto de vista conceptual, de modo que otros, aplicando un conocimiento actual, serán capaces de modificar y/o adaptar, para diversas aplicaciones, dicha forma de realización sin investigación adicional y sin desviarse de la invención y por lo tanto, ha de entenderse que dichas adaptaciones y modificaciones habrán de considerarse como equivalentes a la forma de realización específica. Los medios y los materiales para realizar las funciones diferentes aquí descritas podrían tener una diferente naturaleza, sin, por este motivo, desviarse del campo de la invención. Ha de entenderse que la fraseología o terminología aquí utilizada es para los fines de descripción y no de limitación.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la obtención de sulfato de hierro que comprende las etapas de:
- 5 - añadir una cantidad medida de escama de óxido de hierro (Fe_3O_4) a una solución de partida que contiene ácido sulfúrico (H_2SO_4) que hace que el ácido sulfúrico y la escama de óxido de hierro (Fe_3O_4) reaccionen entre sí y para formar una solución intermedia que comprende sulfato de hierro (FeSO_4) y sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$),
- 10 - detener dicha primera reacción cerca del límite de solubilidad a la temperatura del proceso;
- añadir hierro viejo a dicha solución intermedia que causa la reacción de dicha solución intermedia con el hierro viejo, transformando el sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) presente en el sulfato de hierro (FeSO_4), siendo el sulfato de hierro (FeSO_4) el único compuesto con base de hierro presente en la solución final.
- 15
2. El proceso según la reivindicación 1, en donde dichas primera y segunda reacciones se realizan de manera separada, en particular para dichas dos reacciones, se proporcionan diferentes tiempos y reactores químicos.
3. El proceso según la reivindicación 1, en donde dicha solución de partida se selecciona del grupo constituido por:
- 20 - un material de desecho procedente de la industria de la producción de dióxido de titanio;
- soluciones agotadas de diversas naturalezas que contienen fracciones ácidas;
- 25 - un ácido de obtención reciente.
4. El proceso según la reivindicación 1, en donde dicha primera reacción se realiza a una temperatura regulada entre 60 y 95°C, en particular entre 70 y 90°C y preferentemente, entre 75 y 85°C.
- 30
5. El proceso según la reivindicación 1, en donde después de dicha segunda reacción, la solución final es enfriada a una temperatura ajustada entre 50 y 70°C y en particular entre 55 y 65°C.
6. El proceso según la reivindicación 1, en donde dicha solución final se somete a una etapa de concentración para obtener una solución que tenga una concentración predeterminada de sulfato de hierro, en particular obtenida para una evaporación que utilice el calor desarrollado durante dicha primera y/o segunda reacción.
- 35
7. El proceso de obtención de sulfato de hierro según la reivindicación 1, en donde dicha solución final se somete a una filtración que proporciona:
- 40 - sulfato de hierro,
- un agua madre que es objeto de ciclado flujo arriba del proceso para tomar de nuevo parte en dicha primera y/o dicha segunda reacción.
- 45
- 50

