

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 566**

51 Int. Cl.:

C01G 49/14 (2006.01)

C04B 22/14 (2006.01)

C05D 9/02 (2006.01)

C09C 1/22 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 111/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2007 PCT/ES2007/070126**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2009 WO09004101**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2007 E 07788702 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2165976**

54 Título: **Método de compactación de composiciones basadas en heptahidrato de sulfato ferroso y producto obtenido a partir de ellas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2018

73 Titular/es:
FERTINAGRO BIOTECH, S.L. (100.0%)
Pol. Ind. La paz, parcelas 185-188
44195 Teruel, ES

72 Inventor/es:
ATARES REAL, SERGIO

74 Agente/Representante:
GONZÁLEZ LÓPEZ-MENCHERO , Álvaro Luis

ES 2 658 566 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

Método de compactación de composiciones basadas en heptahidrato de sulfato ferroso y producto obtenido a partir de ellas

5

Objeto de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de compactación a presión confinada para composiciones a base de heptahidrato de sulfato ferroso, a un producto compactado obtenido de este modo y a una planta de compactación a presión confinada.

10

El producto compactado obtenido por el procedimiento de la invención está indicado preferentemente para:

- Reducir el contenido de Cr (VI) del cemento basado en heptahidrato de sulfato de hierro,
- Eliminar las deficiencias de sulfato de hierro en tierras y cultivos agrícolas.

15

Antecedentes de la invención

El uso de heptahidrato de sulfato ferroso se conoce como un agente reductor. Sus propiedades reductoras se deben a la presencia del ion hierro II que se convierte en hierro III por medio de un proceso espontáneo favorecido por diferentes factores. La velocidad de oxidación aumenta con el pH, la temperatura y la luz.

20

Con la aplicación de la orden ministerial PRE/1954/2004 de 22 de junio de 2004, la transposición de la Directiva 2003/53/CE, desde enero de 2005 es obligatorio utilizar un agente reductor de cromo hexavalente en cementos.

25

En la actualidad, una de las principales fuentes de sulfato ferroso utilizado proviene de los subproductos generados durante la producción de dióxido de titanio a partir de la ilmenita.

Existe un gran interés en el uso de este tipo de subproductos, ya que su coste es bajo y se producen en grandes cantidades. Pero el problema con estos subproductos es que su apariencia física es muy pobre porque son productos que contienen cantidades considerables de acidez y humedad libre.

30

La acidez libre es necesaria para preservar su estado de oxidación con hierro II, pero hace que su manipulación, almacenamiento y procesos de dosificación sean más difíciles.

35

La presencia de ácido sulfúrico libre sirve por tanto para prevenir la oxidación pero le da propiedades de manipulación y almacenamiento peligrosas.

Otro problema con el heptahidrato de sulfato ferroso es que es una sustancia eflorescente. Como es un producto con siete moléculas de agua de hidratación, cuando se deshidrata, lleva sal en esta agua evaporada, dejando depósitos de sal en diferentes superficies.

40

Se usan diferentes métodos de compactación para resolver este problema.

Existen varios procesos y unidades conocidos para la compactación de sólidos mediante presión.

45

Entre ellos se destaca la extrusión, que se define como la acción de conformar o moldear una masa o sólido forzándolo a través de una abertura, normalmente un orificio o una matriz con varios orificios especialmente dispuestos.

50

En estos métodos de extrusión, como en el caso de la granulación, es necesario que el material introducido en la máquina extrusora tenga una fase plástica suficiente, que resulta de la humedad presente en el material, o de una deformación inducida, por ejemplo calentando el material.

La patente US 6.372.008, por ejemplo, describe un proceso para la producción de gránulos a base de heptahidrato de sulfato ferroso y heptahidrato de sulfato de zinc. El proceso comprende combinar estas materias primas con un aglutinante y alimentarlas a un granulador. Después de la granulación, el producto se condiciona por calentamiento moderado y posterior curado y enfriamiento opcionales para aumentar la dureza del producto.

55

La patente US 4.659.557 describe un proceso para fabricar sulfato ferroso en forma de gránulos mezclando heptahidrato de sulfato ferroso con un agente capaz de absorber una cantidad sustancial de humedad, tal como carbón de grano fino o lignito que tiene un bajo contenido de agua.

60

El uso del hierro en agricultura también es conocido para evitar deficiencias en la tierra y los cultivos.

65

La principal diferencia entre los métodos de extrusión conocidos y los métodos de presión confinada descritos en este documento es que, en el caso de los métodos de presión confinada, el material que se introduce no es necesario que tenga características plásticas.

5 Descripción de la invención

El problema resuelto por la presente invención es obtener un método para producir un agente reductor basado en heptahidrato de sulfato de hierro que conserve sus propiedades reductoras durante más tiempo mientras optimiza las operaciones de transporte, manipulación, almacenamiento y dosificación de estos materiales.

10 Debido a su forma compacta, no es necesario transportar lixiviados. Además, retienen sus propiedades ácidas durante más tiempo que los agentes reductores no compactados, porque el proceso de mejora de las propiedades físicas no neutraliza ni seca el sulfato ferroso heptahidratado.

15 Además, es más fácil de almacenar, ya que reduce la superficie de oxidación y la lixiviación del producto. También es posible incluir un aditivo en su composición para mejorar la estabilidad de este compuesto.

20 Por tanto, produciendo un aditivo reductor compactado por presión confinada usando el procedimiento de la invención, es posible eliminar los problemas de emisión de partículas de polvo a la atmósfera, provocando así menos problemas medioambientales y riesgos para la seguridad de las personas.

25 Con el producto obtenido por esta compactación de la invención hay menos posibilidades de apelmazamiento, oxidación y eflorescencia espontánea. Proporciona una mejora sustancial a las características de flujo de sólidos. La densidad del producto aumenta dos veces y, por tanto, se reduce el espacio necesario para el almacenamiento.

Esta invención usa compactación a presión confinada, que proporciona una serie de ventajas sobre la compactación por extrusión.

30 En primer lugar, usando el procedimiento de la presente invención es posible lograr un método con un menor coste de producción ya que no utiliza los materiales consumibles de un método de extrusión, tales como matrices y rodillos que proporcionan la presión necesaria en la fricción al pasar por los agujeros, que no son resistentes. En el caso de la compactación a presión confinada, todo el desgaste se limita a la carcasa de los rodillos acanalados, lo que significa que hay mucho menos material en contacto con fricción.

35 Además, es un método que implica un coste económico mucho más bajo. La inversión requerida por tonelada de producto es mucho menor, ya que los compactadores de rodillo que se utilizan en la compactación a presión confinada son mecánicamente más simples y más fáciles de operar.

40 Además, con la compactación a presión confinada es posible aumentar la eficiencia de la operación; las máquinas de presión confinada existentes en el mercado ofrecen una mayor producción por kilovatio/hora consumida por el motor eléctrico en las mismas condiciones. En este caso, no es necesario rotar toda la matriz, sino solo dos rodillos que pesan mucho menos.

45 Por último, las partículas obtenidas son de mayor densidad y tamaño, evitando problemas de polvo y reduciendo las posibilidades de apelmazamiento, oxidación y eflorescencia.

Un aspecto de la invención describe un procedimiento de compactación a presión confinada para composiciones basadas en heptahidrato de sulfato ferroso.

50 El primer paso para lograr una buena compactación a presión confinada es tratar de eliminar la deformación plástica de los sólidos en el caso del heptahidrato de sulfato ferroso.

55 Para hacer esto, es necesario intentar dotar a la mezcla con rigidez y tratar de evitar la humedad, que es la razón principal por la cual ocurre esta fase plástica.

Esto se puede lograr utilizando agentes de secado químico, que son sustancias que pueden capturar la humedad y fijarla en su estructura, ya sea químicamente, como agua de hidratación en su estructura cristalina, o por fenómenos de adsorción o capilaridad, en su estructura porosa.

60 Este efecto se puede lograr utilizando el producto de la reacción entre el ácido sulfúrico y la dolomita, formando un sulfato doble de calcio y magnesio, que puede capturar el agua de hidratación y así eliminar la humedad libre de la mezcla.

65 También es posible utilizar otros tipos de materiales que cumplen las mismas funciones, como la arcilla con un alto contenido de lignito, para usarlo como estructura aglutinante y como aglutinante, aunque es posible usar cualquier cantidad de otras sustancias con características similares, por ejemplo, todo tipo de arcillas, arenas, cenizas,

esteatitas, yesos, etc.

Si utilizamos un sulfato de calcio y magnesio como agente de secado para lograr una compactación estable, el sulfato ferroso heptahidratado y el compuesto para capturar agua se mezclan durante un cierto período de tiempo y después de este tiempo es posible observar una fase sólida manejable gracias a la hidratación de las sales en la formulación. La presencia de magnesio y sulfato de calcio en la formulación favorecen la velocidad de hidratación, lo que resulta en una compactación muy sólida y estable sin la presencia de finos.

Una vez que se logra una mezcla homogénea, se deja reaccionar.

Después de esto, el proceso de compactación comienza alimentando la tolva de la máquina de compactación, el transportador de dosificación sin fin que está conectado a un PLC que sirve como medio automático para regular la máxima intensidad que puede alcanzar la máquina.

Después de la compactación, el producto está acondicionado. Se lleva al enfriador donde se somete a una turbina de aire y un tiempo de residencia hasta que la temperatura desciende a la temperatura ambiente.

Una vez que el producto ha adquirido la consistencia correcta debido al proceso de enfriamiento, se lleva a la unidad donde el producto final se descompone y se prepara.

De este modo, es posible obtener un producto muy duro y los bordes se ven redondeados debido al tambor de pulido utilizado.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento de compactación a presión confinada para composiciones basadas en heptahidrato de sulfato ferroso que constan al menos de las siguientes etapas:

- a) suministrar una masa de heptahidrato de sulfato ferroso.
- b) reducir la fase plástica del heptahidrato de sulfato ferroso añadiendo un aditivo con propiedades de secado. En esta etapa, el heptahidrato de sulfato ferroso está en una composición del 50-99 % con entre el 0-10 % del aditivo de secado.
- c) compactar a presión confinada.
- d) acondicionar el producto final.

Un segundo aspecto de la invención se refiere al producto obtenido mediante el procedimiento descrito en este documento.

El producto obtenido consiste en un solo cuerpo compactado cuya composición comprende un contenido de hierro de entre el 12 % y el 18 %. También se describe una planta de compactación a presión confinada, que comprende al menos los siguientes elementos:

- Una tolva de alimentación de materias primas.
- Una tolva de alimentación de mezcla. Es aquí donde se introducen los diferentes sólidos y donde todos los ingredientes de las materias primas y el material fino reciclado de los tamices y el sistema de captura de polvo se mezclan homogéneamente.
- Una placa vibratoria. Esto asegura que el compactador se dosifique de una manera constante y homogénea.
- Un compactador de rodillos.
- Un enfriador de lecho fijo refrigerado por una corriente de aire que utiliza un tiro forzado de una turbina.
- Un tamiz centrífugo que consta de una malla perforada.
- Un tambor de pulido.
- Un tamiz de producto final.

El aspecto final de la invención se refiere al uso del producto compactado obtenido. Este producto compactado se utiliza como aditivo para reducir el contenido de cromo en el cemento y como fertilizante para tierras agrícolas.

Descripción de los dibujos

La presente descripción también tiene una serie de planos ilustrativos no limitativos por medio de un ejemplo de la realización preferida de la invención.

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo de una planta de compactación.

Realización preferida de la invención

En un ejemplo, se especifica a continuación la planta de compactación a presión confinada necesaria para realizar el procedimiento de la invención.

ES 2 658 566 T3

- Una tolva de alimentación de materias primas (1).
- Una tolva de alimentación de mezcla (2) con una capacidad de 20 toneladas por hora, con dos transportadores sin fin con inversores de rotación en la parte inferior, que son accionados por motores independientes de 7 kW.
- Un transportador de alimentación desde la tolva de mezcla a la máquina de compactación.
- 5 • Una placa vibratoria (3) con una capacidad de 40 t/h, que mide 500 mm de ancho y 1250 mm de longitud.
- Un compactador de rodillo (4) con una capacidad de 50 t/h. Los rodillos tienen un diámetro de 1050 mm y un ancho de trabajo de 790 mm. El rango de velocidad de los rodillos es 9-17,6 rpm. Motor de 400 cv.
- Un transportador de salida del compactador, con una capacidad máxima de 10 ton/h.
- 10 • Un enfriador de lecho fijo (5) con una superficie transversal de 4 m², refrigerado por una corriente de aire utilizando un tiro forzado de una turbina de 20.000 m³/hora.
- Un transportador de salida del producto final.
- Una trituradora con una capacidad de 100 t/h. 1000 mm de diámetro y 1200 mm de ancho.
- Una cinta transportadora.
- Un tamiz centrífugo (6) que consta de una malla perforada con agujeros de 2 mm.
- 15 • Una cinta transportadora de almacenamiento.
- Una instalación de almacenamiento para el producto final.

Para evitar problemas de generación de polvo con el producto final, los bordes de las piezas compactadas se eliminan mediante unidades de abrasión forzada para pulir y eliminar los bordes del material utilizando el siguiente aparato:

- Tambor de pulido (7) con una capacidad de 35 t/h. 1600 mm de diámetro y 4000 mm de longitud. Motor de 22 cv.
- Tamiz del producto final (8) accionado por motores desbalanceados, con una capacidad de 35 t/h.

25 En un ejemplo de una realización, la tolva de mezcla (1) se suministra con heptahidrato de sulfato ferroso con la siguiente composición y origen, que proviene de la producción de dióxido de titanio a partir de ilmenita. En este caso, la composición es la siguiente:

COMPONENTE	% TÍPICO
SULFATO FERROSO HEPTAHIDRATO	97
ÁCIDO SULFÚRICO	1,5
SULFATO DE MANGANESO	1
SULFATO DE ZINC	0,5

30 La cantidad de heptahidrato de sulfato ferroso añadida es del 90 % p/p. En este caso, se añaden 9 toneladas de este heptahidrato de sulfato ferroso.

Usamos el 5 % (500 kg) de una arcilla con el 20 % de contenido de lignito, conocido como afloramiento minero, aunque también es posible usar otros tipos de aglutinantes, como sulfatos de calcio, y en general cualquier compuesto que tenga propiedades de unión y secado.

Usamos el 5 % de sulfato de calcio y magnesio, de la reacción entre el ácido sulfúrico y la dolomita.

40 En la tolva de mezcla (2), el tiempo de residencia para lograr una mezcla homogénea es de aproximadamente 15 minutos. Después de esto, el producto se deja reaccionar durante aproximadamente 48 horas.

Después de esto comienza el proceso de compactación, suministrando la tolva de alimentación de la máquina de compactación de rodillos (4), que se somete primero a una placa vibratoria (3). Un transportador de dosificación sin fin se conecta a un PLC que sirve como medio automático para regular la máxima intensidad que debe alcanzar la máquina.

Después de la compactación, el producto se lleva al enfriador de lecho fijo (5) donde se somete a una turbina de aire a temperatura ambiente con una capacidad de aproximadamente 20.000 m³/h con un tiempo de residencia de aproximadamente 15 minutos hasta que la temperatura desciende a temperatura ambiente.

Después de que el producto ha adquirido la consistencia correcta debido al proceso de enfriamiento, se lleva a la unidad donde el producto final se descompone y a continuación pasa a través de un tamiz centrífugo (6) para preparar el producto final.

55 Se lleva por una cinta transportadora a un tambor de pulido (7) y a continuación se pasa a través de un tamiz de producto final (8).

El resultado es un producto cuadrangular en forma de prisma compactado o producto final que mide aproximadamente 4 mm de ancho, 2 mm de alto y 4 mm de largo.

60

ES 2 658 566 T3

Este producto compactado es muy duro y los bordes tienen aspecto redondeado debido al tambor de pulido utilizado.

- 5 Este cuerpo simple compactado tiene una gran cantidad de hierro II, un 16 %, que es el elemento activo y que es estable a la oxidación gracias a la reducción de la superficie de contacto con el aire debido a la composición descrita en la Tabla 1. El heptahidrato de sulfato ferroso proviene de la producción de dióxido de titanio a partir de ilmenita.

El producto compactado así obtenido se usa como aditivo reductor de cromo en el cemento.

- 10 Las variaciones en los materiales, la forma, el tamaño y la disposición de los componentes no alteran la esencia de esta invención, que se describe de una manera no limitativa, siendo dicha descripción suficiente para que un experto en la técnica lleve a cabo el procedimiento.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de compactación a presión confinada para composiciones basadas en heptahidrato de sulfato ferroso, **caracterizado por que** consta al menos de los siguientes pasos:
- 5
- a) suministrar una masa de heptahidrato de sulfato ferroso.
 - b) añadir un aditivo con propiedades de secado capaces de reducir la fase plástica del heptahidrato de sulfato ferroso capturando agua de hidratación.
 - c) compactar a presión confinada usando compactadores de rodillo en el que los rodillos son rodillos acanalados.
 - d) acondicionar el producto final mediante enfriamiento, tamizado y pulido.
- 10
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** en la etapa de reducción de la fase plástica, el heptahidrato de sulfato ferroso está en una composición del 50-99 % con hasta el 10 % del aditivo con propiedades de secado.
- 15
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el aditivo con propiedades de secado es sulfato de calcio y magnesio.
- 20
4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado por que** el sulfato de calcio y magnesio se obtiene haciendo reaccionar heptahidrato de sulfato de hierro, con un contenido de ácido sulfúrico, con dolomita.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el aditivo de secado es arcilla con un contenido de lignito o sulfatos de calcio.
- 25
6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el heptahidrato de sulfato ferroso es un subproducto de la producción de dióxido de titanio a partir de ilmenita.
- 30
7. Producto compactado que se puede obtener por medio de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** consiste en un único cuerpo cuya composición comprende un contenido de hierro de entre el 12 % y el 18 % en p/p.
- 35
8. Uso del producto compactado según la reivindicación 7 como aditivo para cemento.
9. Uso del producto compactado de acuerdo con la reivindicación 7 como fertilizante para tierras agrícolas.

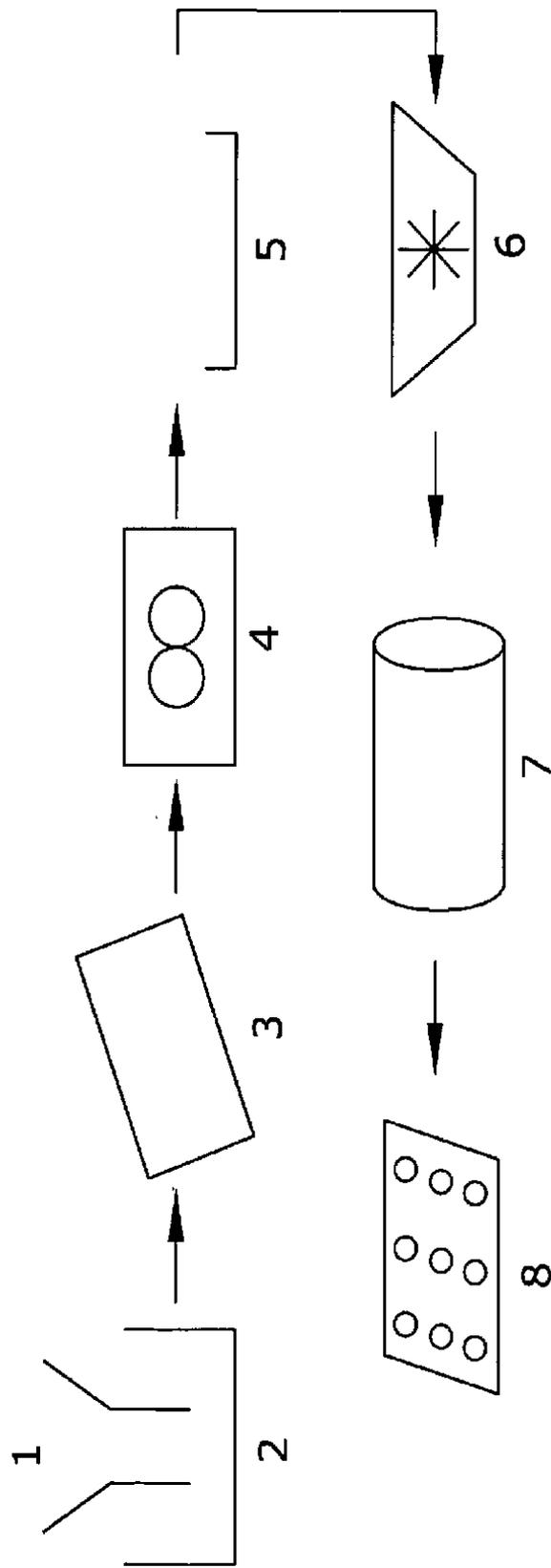


FIG.1