

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 722**

51 Int. Cl.:

C25C 1/06 (2006.01)
C25D 3/20 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C25D 17/00 (2006.01)
C25D 17/12 (2006.01)
C23G 1/36 (2006.01)
C23F 1/16 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)
C22B 3/08 (2006.01)
C22B 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2009 PCT/CA2009/000471**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2009 WO09124393**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2009 E 09730372 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2268852**

54 Título: **Procedimiento electroquímico para la recuperación de valores de hierro metálico y ácido sulfúrico a partir de desechos de sulfatos ricos en hierro, residuos de minería y licores decapantes**

30 Prioridad:

11.04.2008 US 44282

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.05.2019

73 Titular/es:

**ELECTROCHEM TECHNOLOGIES & MATERIALS
INC. (100.0%)
2037 Aird Avenue, Suite 201
Montreal, Québec H1V 2V9, CA**

72 Inventor/es:

CARDARELLI, FRANÇOIS

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 712 722 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 electroquímico para la recuperación de valores de hierro metálico y ácido sulfúrico a partir de desechos de sulfatos ricos en hierro, residuos de minería y licores decapantes

Campo

La presente invención se refiere a un procedimiento electroquímico para la recuperación de valores de hierro metálico, aleaciones ricas en hierro, oxígeno y ácido sulfúrico a partir de desechos de sulfatos de metal ricos en hierro. Más específicamente, pero no exclusivamente, la presente invención se refiere a un procedimiento electroquímico para la recuperación de hierro metálico, aleaciones ricas en hierro, oxígeno y ácido sulfúrico a partir de desechos de sulfatos de metal ricos en hierro tales como caparrosa, licores de sulfato ricos en hierro, licores de lixiviación de ácido sulfúrico gastados, licores decapantes o cualquier otra disolución o licor de sulfato de metal rico en hierro tal como los generados como subproductos en las industrias minera, metalúrgica, química y de pigmentos de dióxido de titanio.

Antecedentes

En la fabricación de pigmentos de dióxido de titanio blancos mediante el procedimiento de sulfato, una materia prima rica en titanio (por ejemplo, ilmenita, escoria de titanio) se seca en primer lugar hasta un contenido de humedad de menos del 0,1% en peso. Entonces, el material de partida seco se muele en un molino de bolas hasta un tamaño de partícula medio de aproximadamente 40 μm . Si se usa escoria de titanio, la insignificante cantidad de hierro metálico libre se elimina mediante separación magnética para evitar que se desprenda gas hidrógeno peligroso durante la posterior digestión.

Posteriormente se realiza una etapa de digestión discontinua en la que el material molido (por ejemplo, ilmenita, escoria de titanio, o una combinación) se mezcla con ácido sulfúrico concentrado (el 93-98% en peso de H_2SO_4). El índice de acidez (la razón en masa de ácido sulfúrico respecto al material de partida) se elige de modo que la razón final de H_2SO_4 con respecto a TiO_2 en una etapa de hidrólisis posterior es de aproximadamente 1,8. Habitualmente la reacción se empieza inyectando vapor sobrecalentado. La temperatura inicial se eleva hasta aproximadamente 70°C, lo que se debe principalmente a la entalpía de hidratación del ácido sulfúrico. La temperatura aumenta adicionalmente hasta aproximadamente 220°C debido a la entalpía liberada por la propia reacción de sulfatación. Se permite que la mezcla permanezca a aproximadamente 220°C durante varias horas.

Entonces, la torta de reacción se disuelve en agua fría para evitar la hidrólisis prematura. Si se usa escoria de titanio, los cationes de titanio trivalente (Ti^{3+}) (debido al potencial de electrodo convencional negativo del par redox $[E^0_{298,15\text{K}}(\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}) = -0,100 \text{ V/ENH}]$) reducen todo el hierro férrico (Fe^{3+}) $[E^0_{298,15\text{K}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,710 \text{ V/ENH}]$ según la reacción redox: $\text{Ti}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+$. Con ilmenita, debe añadirse chatarra de metal de hierro (Fe) para reducir todos los cationes férricos según la reacción redox: $\text{Fe}_{(\text{s})} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$.

Entonces, se permite que la disolución se clarifique mediante sedimentación y se filtra usando un filtro de vacío rotatorio para eliminar cualquier residuo sin disolver. El licor clarificado contiene aproximadamente 200-300 g/l de sulfato de titanilo (TiOSO_4) y aproximadamente 30-50 g/l de hierro total cuando sólo se usa escoria de titanio. Sin embargo, cuando se usa ilmenita, está presente hasta 120-150 g/l de hierro total en la disolución (tras la reducción de los cationes férricos mediante la adición de chatarra de hierro metálico). La disolución rica en hierro se enfría para permitir la cristalización de sulfato de hierro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), denominado *caparrosa* o *melanterita* cuando se encuentra en la naturaleza como mineral.

El licor empobrecido remanente contiene aproximadamente 170-230 g/l de TiO_2 , 20-30 g/l de hierro y el 20-28% en peso de H_2SO_4 . El oxihidrato de titanio precipita mediante hidrólisis a 95-110°C, se filtra, se lava, se seca, se dopa con aditivos pigmentarios y finalmente se calcina a 800-1100°C para producir el pigmento blanco deseado. Tras la hidrólisis, el licor gastado contiene aproximadamente el 20% en peso de H_2SO_4 y aproximadamente 20-30 g/l de hierro.

Cuando se usa ilmenita como materia prima, se generan como subproductos cantidades significativas de caparrosa y licores de sulfato ricos en hierro. Estos subproductos pueden comprender principalmente sulfato ferroso y ácido sulfúrico gastado o una combinación de los mismos. Los subproductos reales son de hecho más complejos ya que estos consisten en un desecho que está hecho esencialmente de las sales anteriores contaminadas con otros sulfatos de metal si el lavado de los cristales de caparrosa no es completo.

La comercialización de caparrosa como agente floculante en el tratamiento de aguas residuales o como aditivo en cemento para evitar los peligros relacionados con cromo hexavalente está dificultada por el importante volumen del producto en comparación con su contenido en hierro y su bajo valor en el mercado. Por tanto, recoger hierro como metal y recuperar ácido sulfúrico a partir de desechos de sulfato reduce enormemente la gestión de residuos y sus costes asociados.

Hasta ahora, a excepción de diálisis y extracción con disolvente que se usaban para recuperar el ácido sulfúrico gastado a partir de licores decapantes, no se ha usado ningún procedimiento electroquímico para recuperar tanto hierro metálico como ácido sulfúrico a partir de desechos generados como subproductos en la industria de pigmentos de dióxido de titanio.

A partir de la técnica anterior, parece que se ha hecho un trabajo extenso desde la segunda mitad del siglo dieciocho en la electrodeposición de metal de hierro a partir de disoluciones que contienen hierro. De hecho, se conocen diversos procedimientos para electrochapar o electrorrefinar metal de hierro. Habitualmente, la finalidad de estos procedimientos es preparar un metal de hierro electrolítico de alta pureza y en menor medida polvos de metal de hierro puro. Habitualmente, los electrolitos más comunes se basaban en cloruro de hierro (II) [1] y en sulfato de hierro (II) [2] o una mezcla de ambos.

La mayoría de estos procedimientos electroquímicos conocidos se diseñaron originalmente para electrodepositar metal de hierro en el cátodo mientras que la reacción anódica consistía habitualmente en la disolución anódica de un ánodo soluble hecho de hierro impuro, arrabio, acero suave a granel o en trozos o virutas contenidos en una bolsa hecha de tela de fibra de vidrio, o tejidos sintéticos tales como Orion® y Dynel® con el fin de retener el lodo insoluble. En tales procedimientos, el uso de ánodos de tipo fungible garantizaba un suministro continuo de cationes ferrosos al baño y evitaba reacciones anódicas indeseables tales como el desprendimiento de oxígeno naciente corrosivo que se produce normalmente en electrolitos de sulfato [3, 4].

Ninguno de estos procedimientos proporcionaba la recuperación simultánea eficaz de hierro y ácido sulfúrico a partir de disoluciones de sulfato de metal ricas en hierro. El único intento de recuperar metal de hierro electrolíticamente a partir de una disolución de sulfato que contiene hierro fue el procedimiento de Pyror, que se ha revisado recientemente [5]. En este procedimiento, el licor de sulfato rico en hierro se electrolizaba en un electrolizador de dos compartimentos que comprende cátodos de acero, ánodos de plomo y diafragmas hechos de diversos materiales textiles. Debido a la baja concentración de hierro ferroso (25 g/l de Fe) en el catolito, se añadía sulfato de sodio decahidratado como electrolito de soporte para alcanzar una concentración final de aproximadamente 90-100 g/l de Na_2SO_4 . El anolito se componía de 55-60 g/l de ácido sulfúrico, 55-65 g/l de sulfato de sodio y 25 g/l de hierro férrico. La electrolisis se realizaba a una temperatura que oscilaba entre 70°C y 80°C con una densidad de corriente baja de 250 A/m², con una tensión de celda global de 3,75 V y una eficacia de corriente catódica del 85%.

Las principales limitaciones de este procedimiento son las siguientes: (1) un bajo rendimiento de tiempo espacial de 0,260 kg.m⁻²h⁻¹ debido a la baja densidad de corriente; (2) la imposibilidad de recuperar ácido sulfúrico puro del anolito debido a la presencia de sulfato de sodio que debe eliminarse y la contaminación por hierro férrico, plomo, antimonio y estaño; y (3) el alto consumo de energía específica de 4,25 kWh/kg para el metal de hierro debido a la tensión de celda elevada notificada.

En vista de las estrictas especificaciones con respecto al contenido de impurezas de ácido sulfúrico, los inconvenientes anteriores han impedido que se use un procedimiento de este tipo para la recuperación de valores de hierro y ácido sulfúrico a partir de desechos de sulfatos ricos en hierro generados como subproductos durante la fabricación de pigmento de dióxido de titanio. La única alternativa a la electrolisis ha sido la recuperación de ácido sulfúrico y hierro mediante extracción con disolvente [6]. Sin embargo, hasta el día de hoy, un procedimiento de este tipo nunca ha alcanzado una escala comercialmente útil debido al coste prohibitivo de los disolventes orgánicos implicados.

Sigue existiendo la necesidad de un procedimiento eficaz y económico para recuperar tanto valores de metal de hierro como de ácido sulfúrico a partir de desechos de sulfatos de metal ricos en hierro, especialmente los generados como subproductos en la industria de pigmentos de titanio.

El documento US 2.810.686 describe un procedimiento electrolítico para la regeneración de licor decapante de hierro gastado de comercio que contiene sulfato ferroso y ácido sulfúrico disueltos, que comprende hacer pasar una corriente eléctrica directa a través de una celda de electrolisis que está dividida mediante un diafragma permeoselectivo aniónico en un compartimento de ánodo y un compartimento de cátodo. Dicho compartimento de ánodo contiene un ánodo y un anolito acuoso que comprende ácido sulfúrico, mientras que dicho compartimento de cátodo contiene a cátodo y licor decapante de hierro gastado como catolito.

El documento US 5.227.032 da a conocer métodos para producir oxígeno a partir de minerales que contienen óxidos de metal, por ejemplo ilmenita. El procedimiento incluye producir una suspensión de los minerales y ácido sulfúrico caliente, reaccionando el ácido y los minerales para formar sulfatos del metal, añadir agua a la suspensión para disolver los minerales en una disolución acuosa, separar la primera disolución acuosa de minerales sin reaccionar de la suspensión y electrolizar la disolución acuosa para producir el metal y oxígeno. Además se describe en el mismo un procedimiento para producir una suspensión con sulfato ferroso haciendo reaccionar ilmenita y ácido sulfúrico caliente, añadiendo agua a la suspensión para disolver el sulfato ferroso en una disolución acuosa, separando la disolución acuosa de la suspensión y electrolizando la disolución acuosa para producir hierro y oxígeno.

El documento US 4.113.588 describe un procedimiento para la recuperación de H_2SO_4 y HCl de desecho que se usan para decapar materiales y artículos metálicos y contienen grandes cantidades de iones de Fe. Además, se da a conocer un procedimiento para la recuperación de H_2SO_4 y HCl a partir de H_2SO_4 de desecho que contiene grandes cantidades de iones de Fe después de eliminación de iones de Ti mediante un procedimiento de hidrólisis en la producción de TiO_2 y también para la recuperación de hierro o hidróxido de hierro electrolítico de alta pureza.

Sumario

La presente invención se refiere ampliamente a un procedimiento electroquímico para la recuperación de hierro metálico o una aleación rica en hierro, oxígeno y ácido sulfúrico a partir de desechos de sulfatos de metal ricos en hierro.

Tal como se reivindica ampliamente, la presente invención se refiere a un procedimiento electroquímico para la recuperación de hierro metálico o una aleación rica en hierro, oxígeno y ácido sulfúrico a partir de una disolución de sulfato de metal rica en hierro, comprendiendo el procedimiento:

proporcionar una disolución de sulfato de metal rica en hierro;

electrolizar la disolución de sulfato de metal rica en hierro en un electrolizador que comprende un compartimento catódico equipado con un cátodo que tiene un sobrepotencial de hidrógeno igual o mayor que el de hierro y que contiene un catolito que tiene un pH que oscila entre 2 y 6; un compartimento anódico equipado con un ánodo y que contiene un anolito; y un separador que permite el paso de aniones; y

recuperar hierro o aleación rica en hierro electrodepositado, ácido sulfúrico y gas oxígeno;

en el que electrolizar la disolución de sulfato de metal rica en hierro provoca que se electrodeposite hierro o aleación rica en hierro en el cátodo, que se desprenda gas oxígeno naciente en el ánodo, que se acumule ácido sulfúrico en el compartimento anódico y que se produzca una disolución empobrecida en hierro.

En una realización de la presente invención, la etapa de proporcionar una disolución de sulfato de metal rica en hierro comprende lixiviar una materia prima rica en hierro. En una realización adicional de la presente invención, la etapa de proporcionar una disolución de sulfato de metal rica en hierro comprende disolver caparrosa en agua acidificada. En aún una realización adicional de la presente invención, la materia prima rica en hierro se selecciona del grupo que consiste en caparrosa y sulfatos de hierro generados como subproductos durante la fabricación de pigmento de dióxido de titanio, residuos de minería ricos en hierro tal como se generan como subproducto en la fabricación de rutilos sintéticos y menas de hierro. En aún una realización adicional de la presente invención, la disolución de sulfato de metal rica en hierro se obtiene o bien lixiviando o bien disolviendo concentrados y menas de hierro en ácido sulfúrico gastado o licores decapantes gastados que contienen ácido sulfúrico libre. Ejemplos no limitativos de concentrados y menas de hierro comprenden óxidos, carbonatos y sulfuros.

En una realización de la presente invención, el pH del catolito se ajusta hasta un pH que oscila entre 2 y 4.

En una realización de la presente invención, el cátodo tiene una sobretensión para la descarga del catión de hidrógeno a 200 A.m^{-2} de más de aproximadamente 466 mV en $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ de disolución de H_2SO_4 a 25°C y una sobretensión para la descarga del catión de hidrógeno a 1000 A.m^{-2} de más de aproximadamente 800 mV en $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ de disolución de H_2SO_4 a 25°C .

En una realización de la presente invención, el cátodo comprende un material o está recubierto con un material seleccionado del grupo que consiste en níquel, aleación de níquel, hierro, aleación de hierro, titanio, aleación de titanio, zirconio, aleación de zirconio, zinc, aleación de zinc, cadmio, aleación de cadmio, estaño, aleación de estaño, cobre, aleación de cobre, plomo, aleación de plomo, niobio, aleación de niobio, oro, aleación de oro, mercurio y una amalgama metálica que incluye mercurio.

En una realización de la presente invención, la etapa de electrolización se realiza en un electrolizador de dos compartimentos que comprende una membrana de intercambio iónico que separa el compartimento anódico del compartimento catódico.

En una realización de la presente invención, la etapa de electrolización se realiza en un electrolizador de tres compartimentos que comprende un compartimento central dispuesto entre el compartimento anódico y el compartimento catódico y en el que una membrana de intercambio iónico separa los compartimentos anódico y catódico del compartimento central.

Lo anterior y otras ventajas de objetos y características de la presente invención resultarán más evidentes tras la lectura de la siguiente descripción no restrictiva de realizaciones específicas de la misma, proporcionada a modo de ejemplo solamente con referencia a los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

En los dibujos adjuntos:

- 5 La figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra las diversas etapas del procedimiento electroquímico según una primera realización de la presente invención, basada en un electrolizador de dos compartimentos y realizando la electrolisis con una disolución de sulfato de metal rica en hierro de pH ajustado.
- 10 La figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra las diversas etapas del procedimiento electroquímico según una segunda realización de la presente invención, basada en un electrolizador de tres compartimentos y realizando la electrolisis con una disolución de sulfato de metal rica en hierro de pH ajustado.
- 15 La figura 3 es una ilustración esquemática de un electrolizador de dos compartimentos usado en algunas realizaciones de la presente invención que ilustra las reacciones electroquímicas que se producen en los electrodos.
- La figura 4 es una ilustración esquemática de un electrolizador de tres compartimentos usado en algunas realizaciones de la presente invención que ilustra las reacciones electroquímicas que se producen en los electrodos.
- 20 La figura 5 es una ilustración esquemática de un electrolizador de dos compartimentos según una realización adicional de la presente invención.

Descripción

- 25 Con el fin de proporcionar una comprensión consistente y clara de los términos usados en la presente memoria descriptiva, a continuación se proporcionan varias definiciones. Además, a menos que se defina de otro modo, todos los términos científicos y técnicos tal como se usan en el presente documento tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto habitual en la técnica al que pertenece esta invención.
- 30 El uso de la palabra “un” o “una” cuando se usa junto con el término “que comprende” en las reivindicaciones y/o la memoria descriptiva puede significar “uno/a”, pero también es consistente con el significado de “uno/a o más”, “al menos uno/a” y “uno/a o más de uno/a”. De manera similar, la palabra “otro” puede significar al menos un segundo o más.
- 35 Tal como se usa en esta memoria descriptiva y reivindicación/reivindicaciones, las palabras “que comprende” (y cualquier forma de que comprende, tal como “comprenden” y “comprende”), “que tiene” (y cualquier forma de que tiene, tal como “tienen” y “tiene”), “que incluye” (y cualquier forma de que incluye, tal como “incluyen” e “incluye”) o “que contiene” (y cualquier forma de que contiene, tal como “contienen” y “contiene”), son inclusivas o abiertas y no excluyen elementos o etapas de procedimiento adicionales no enumeradas.
- 40 El término “aproximadamente” se usa para indicar que un valor incluye una variación inherente de error para el dispositivo o el método que se emplea para determinar el valor.
- 45 Pueden usarse diversas materias primas ricas en hierro en el procedimiento de la presente invención, incluyendo, pero sin limitarse a, desechos de sulfatos ricos en hierro, por ejemplo de la digestión en ácido sulfúrico de menas titaníferas, licores de lixiviación con ácido gastados, licores decapantes o cualquier otra disolución o licor de sulfato de metal rico en hierro. La materia prima puede ser sólida, anhidra, en forma de suspensión o en disolución. En una realización de la presente invención, la materia prima rica en hierro se selecciona del grupo que consiste en caparrosa y sulfatos de hierro generados como subproductos durante la fabricación de pigmento de dióxido de titanio, residuos de minería ricos en hierro tal como se generan como subproducto en la fabricación de rutilos sintéticos y menas de hierro. Ejemplos no limitativos de menas de hierro comprenden óxidos, carbonatos y sulfuros. En aún una realización adicional de la presente invención, la disolución de sulfato de metal rica en hierro se obtiene por disolución de caparrosa y/o sulfatos de hierro en agua de proceso o en disoluciones decapantes gastadas ricas en hierro. En aún una realización adicional de la presente invención, las disoluciones de sulfato de metal ricas en hierro se obtienen a partir de mezclas de disoluciones decapantes gastadas ricas en hierro y disoluciones de ácido sulfúrico gastadas que se originan a partir de diversos procesos industriales. En aún una realización adicional de la presente invención, las disoluciones de sulfato de metal ricas en hierro se obtienen mediante chatarras de aleación y metal de hierro disueltas en ácido sulfúrico gastado o licores decapantes gastados que contienen ácido sulfúrico libre. En aún una realización adicional de la presente invención, las disoluciones de sulfato de metal ricas en hierro se obtienen o bien lixiviando o bien disolviendo concentrados o menas de hierro tales como óxidos de hierro, carbonatos de hierro y sulfuros de hierro en ácido sulfúrico gastado o licores decapantes gastados que contienen ácido sulfúrico libre.
- 50
- 55
- 60
- 65 Tal como se usa en el presente documento, el término “electrolizador” designa generalmente a un electrolizador de dos compartimentos o tres compartimentos. Los electrolizadores usados en el procedimiento de la presente invención comprenden un compartimento anódico y un compartimento catódico, separados mediante una membrana de intercambio iónico.

Tal como se usa en el presente documento, cuando se hace referencia a un electrolizador, el término “compartimento no anódico” designa al compartimento catódico de un electrolizador de dos compartimentos y/o al compartimento central de un electrolizador de tres compartimentos. Para más claridad, no designa al compartimento catódico de un electrolizador de tres compartimentos.

Tal como se usa en el presente documento, el término sobrepotencial (también conocido como sobretensión) designa generalmente, según la definición proporcionada por Gerischer, a la diferencia entre el potencial eléctrico de un electrodo con el paso de corriente y el valor termodinámico del potencial de electrodo en ausencia de electrolisis para las mismas condiciones experimentales.

Tal como se usa en el presente documento, cuando se hace referencia a un cátodo, el término “sobrepotencial de hidrógeno” designa a un sobrepotencial asociado con la descarga de cationes de hidrógeno en el cátodo, liberando gas hidrógeno naciente. Un cátodo que tiene sobrepotencial de hidrógeno alto minimiza el desprendimiento de hidrógeno durante la electrolisis, y por tanto facilita la electrodeposición de hierro. Se proporcionan ejemplos no limitativos y conocidos de materiales que tienen sobrepotencial de hidrógeno alto, por ejemplo, en Cardarelli [7]. Ventajosamente, el material de cátodo también permite la separación del depósito de metal de hierro. Ejemplos no limitativos de materiales de cátodo adecuados incluyen hierro, aceros, níquel, aleación de níquel, titanio (de pureza comercial o mayor), aleación de titanio (por ejemplo titanio-paladio grado ASTM 7), zirconio (de pureza comercial o mayor), aleación de zirconio, zinc (de pureza comercial o mayor), aleación de zinc, cadmio (de pureza comercial o mayor), aleación de cadmio, estaño (de pureza comercial o mayor), aleación de estaño, cobre (de pureza comercial o mayor), aleación de cobre, plomo (de pureza comercial o mayor), aleación de plomo, niobio (de pureza comercial o mayor), aleación de niobio, oro (de pureza comercial o mayor), aleación de oro, mercurio o amalgama metálica con mercurio. Debe entenderse que un cátodo que tiene sobrepotencial de hidrógeno alto puede consistir en un material a granel que tiene sobrepotencial de hidrógeno alto o simplemente puede estar recubierto con un material de este tipo.

Tal como se usa en el presente documento, cuando se califica un cátodo, la expresión “que tiene un sobrepotencial de hidrógeno igual o mayor que el de hierro” significa que, en valor absoluto, el cátodo tiene una sobretensión a 200 A.m² mayor de aproximadamente 466 mV en 0,5 mol.dm⁻³ de H₂SO₄ a 25°C y a 1000 A.m⁻² mayor de aproximadamente 800 mV en 1,0 mol.dm⁻³ de H₂SO₄ a 25°C.

En una realización, en la que la materia prima está en forma sólida y/o anhidra, el procedimiento de la presente invención consiste generalmente en, en primer lugar, lixiviar o disolver la materia prima, tal como caparrosa (FeSO₄·7H₂O) generada como subproducto durante la digestión en ácido sulfúrico de materias primas ricas en titanio (por ejemplo, ilmenita, escoria de titanio) con uno cualquiera de: a) agua de proceso ácida caliente; b) ácido sulfúrico diluido caliente; c) licores ricos en hierro gastados calientes procedentes del lixiviación a alta presión con ácido sulfúrico de materias primas de titanio metalizadas y/o reducidas tales como en los procedimientos usados para producir rutilos sintéticos (por ejemplo, Becher, Benelite) o del lixiviación a alta presión con ácido sulfúrico de escorias de titanio o incluso de licores gastados generados como subproductos durante el decapado de aceros. Después de disolución completa, se ajusta el pH añadiendo, por ejemplo, pero sin restringirse a carbonato de hierro (II), se filtra el licor para reparar los sólidos insolubles remanentes, en su mayoría hidróxido férrico, Fe(OH)₃.

En otra realización, en la que la materia prima ya está en forma de una suspensión, el lixiviación puede ayudar a disolver cualquier sulfato de hierro soluble antes de la separación sólido-líquido. La etapa de separación de sólidos se realiza normalmente mediante un método de separación física, ejemplos no limitativos del cual incluyen decantación, filtración o centrifugación. En una realización de la presente invención, la separación sólido-líquido se realiza mediante filtración.

En todavía otra realización, en la que la materia prima está en una forma líquida acuosa clara, es decir la de una disolución de sulfato de metal rica en hierro, las etapas de disolución o lixiviación, o el lixiviación con ácido de materias primas de titanio metalizadas y/o reducidas tales como en los procedimientos usados para producir rutilos sintéticos, no son de particular interés.

Pueden usarse dos variantes de procedimiento principales para recuperar valores de ácido sulfúrico, oxígeno y metal a partir de la disolución de sulfato de metal rica en hierro, basándose en el mismo principio general de recuperación simultánea de valores de hierro metálico y ácido sulfúrico a partir de una disolución de sulfato de metal rica en hierro mediante electrolisis, usando un catolito ajustado a un pH que oscila entre 2 y 6 y un cátodo que tiene un sobrepotencial de hidrógeno igual o mayor que el de hierro.

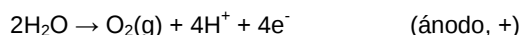
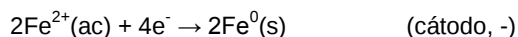
En una realización de la presente invención, el cátodo se ataca químicamente antes de comenzar la electrolisis. En una realización adicional de la presente invención, el cátodo se ataca químicamente usando una disolución de ácido oxálico (al 10% en peso). En aún una realización adicional de la presente invención el cátodo se ataca químicamente usando una mezcla de ácido nítrico y fluorhídrico. En aún una realización adicional de la presente invención, la mezcla de ácidos nítrico y fluorhídrico comprende aproximadamente el 70% en volumen de HNO₃ conc., aproximadamente el 20% en volumen de HF conc. y aproximadamente el 10% en volumen de H₂O. En la

técnica se conocen otras disoluciones de ataque químico, y están dentro de la capacidad de un experto en la técnica.

En una realización particular del procedimiento de la presente invención, tal como se ilustra en la figura 1, el pH de la disolución de sulfato de metal rica en hierro se ajusta en primer lugar a desde 2 hasta 6, con reactivos alcalinos tales como, pero sin limitarse a, carbonato de hierro (II) o hidróxido de amonio o una mezcla de los mismos, después de que la disolución esté lista para la electrolisis.

Todavía con referencia a la figura 1, la fase electrolítica consiste en hacer circular la disolución de sulfato de metal rica en hierro de pH ajustado en el interior del compartimento catódico de un electrolizador. La disolución de sulfato de metal rica en hierro actúa por tanto como catolito. En una realización, el electrolizador comprende dos compartimentos separados mediante una membrana de intercambio aniónico (tal como se ilustra en la figura 3). El compartimento catódico comprende un cátodo hecho de níquel, aleación de níquel, hierro, acero, titanio o una aleación de titanio (habitualmente grado ASTM 7), mientras que el compartimento anódico tiene un ánodo dimensionalmente estable con un recubrimiento de dióxido de iridio para promover el desprendimiento de oxígeno (DSA™-O₂) por ejemplo Ti-Pd/IrO₂ o preferiblemente Ta/IrO₂. En una realización de la presente invención, el anolito que circula en un bucle dentro del compartimento anódico comprende una mezcla de aproximadamente el 30% en peso de ácido sulfúrico. Se observó que a esta concentración el anolito muestra conductividad iónica excelente a varias temperaturas (por ejemplo, 83 S/m a 25°C y 101 S/m a 50°C).

Durante la electrolisis al pH mencionado anteriormente que oscila entre 2 y 6, se deposita metal de hierro en el cátodo. Los aniones sulfato migran a través de la membrana de intercambio aniónico permeable hacia el compartimento anódico, donde se oxida agua para producir gas oxígeno nascente en la superficie del ánodo y dejando atrás cationes hidronio que aumentan la acidez del compartimento anódico según las siguientes reacciones electroquímicas:

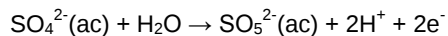
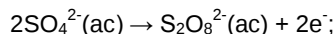


Siendo por tanto la reacción global la producción de metal de hierro en el cátodo, y produciéndose gas oxígeno y ácido sulfúrico en el compartimento anódico:

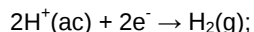


También pueden producirse reacciones secundarias:

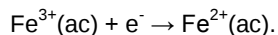
(1) En el ánodo, la oxidación de aniones sulfato que forman aniones persulfato [por ejemplo, aniones peroxomonosulfato (SO₅²⁻) y peroxodisulfato (S₂O₈²⁻)] que se producen a densidades de corriente altas y baja temperatura, en las condiciones de procedimiento ácidas encontradas en el compartimento anódico, un precipitado similar a agujas de dos ácidos persulfúricos altamente inestables [por ejemplo, ácido peroxomonosulfúrico o ácido de Caro (H₂SO₅) y ácido peroxodisulfúrico o ácido de Marshall (H₂S₂O₈)]:



(2) En el cátodo, el desprendimiento de gas hidrógeno:



junto con la reducción de trazas de cationes férricos presentes en el catolito:



En el lado del cátodo, estas reacciones secundarias indeseables se minimizan manteniendo el pH del catolito en el intervalo de desde 2 hasta 6 y usando un material de cátodo que tiene un sobrepotencial alto para la descarga de cationes de hidrógeno de modo que se evita el desprendimiento de hidrógeno. En una realización, los materiales de cátodo usados en el procedimiento de la presente invención tienen un sobrepotencial de hidrógeno igual a o mayor (en valor absoluto) que el de hierro puro en las condiciones de electrolisis dadas. En una realización de la presente invención, el pH del catolito se mantiene entre 2 y 6. En aún una realización adicional de la presente invención, el pH del catolito se mantiene entre 2 y 4. Por tanto, la precipitación de hidróxido férrico que se produce puede eliminarse continuamente mediante filtración. Sólo permanecen en disolución trazas de cationes férricos, en equilibrio con el hidróxido insoluble. Además, usar una atmósfera inerte (por ejemplo nitrógeno) sobre el compartimento catódico puede ayudar a evitar la oxidación de los cationes ferrosos.

En el lado del ánodo, mantener una temperatura por encima de la temperatura ambiente y limitar la densidad de corriente anódica impiden la formación de ácidos persulfúricos, garantizando así la operación y producción seguras de un ácido sulfúrico de alta pureza.

- 5 En una realización de la presente invención, la electrolisis se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 80°C bajo control galvanostático. La densidad de corriente global está comprendida entre aproximadamente 200 y aproximadamente 10.000 A/m² con una tensión de celda que oscila entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 5,0 V por celda. En esta realización específica, la eficacia faradaica es habitualmente mayor de aproximadamente el 90% y el consumo de energía específica promedio oscila entre
10 aproximadamente 1,60 y aproximadamente 5,33 kWh por kg de hierro.

- El gas oxígeno desprendido se libera a la atmósfera o se recupera mediante métodos convencionales. Por ejemplo, tal como se muestra en la figura 1, puede recuperarse mediante succión, enfriarse en última instancia haciéndolo pasar a través de un intercambiador de calor y secarse haciéndolo pasar a través de un desnebulizador y varias torres de atomización de ácido sulfúrico concentrado (depuración). Finalmente el gas oxígeno frío y seco puede comprimirse, estando listo por tanto para transportarse o almacenarse *in situ* para su uso futuro.
15

- En la realización donde se producen placas de metal de hierro electrodepositado, se separan mecánicamente los electrodepósitos del/de los cátodo(s) (por ejemplo cátodos de titanio, níquel o acero) al final de la electrolisis. La placa de metal de hierro se enjuaga a fondo con agua ligeramente ácida para eliminar trazas de catolito y finalmente se pasiva con ácido nítrico, se enjuaga con agua desionizada y se seca bajo una atmósfera de nitrógeno.
20

- En la realización donde se electrodepositan virutas de metal de hierro puro sobre un mandril rotatorio, pueden eliminarse mecánicamente de manera continua de los cátodos de tambor escasamente adherentes de titanio, níquel o acero mediante un rascador. Las virutas de metal de hierro recogidas se enjuagan a fondo con agua ligeramente ácida para eliminar trazas de catolito y finalmente se pasivan con ácido nítrico, se enjuagan con agua desionizada y se secan bajo una atmósfera de nitrógeno. Posteriormente puede realizarse un tratamiento de trituración para obtener polvo de metal de hierro fino.
25

- En la realización donde se produce polvo de hierro fino, puede eliminarse mecánicamente de manera continua de los cátodos escasamente adherentes de titanio, níquel o acero por la circulación intensa de catolito y se recogen usando uno o más hidrociclones en serie y/o usando imanes permanentes instalados en el flujo inferior de los hidrociclones. El polvo de metal de hierro recogido se enjuaga a fondo con agua ligeramente ácida para eliminar trazas de catolito y finalmente se pasiva con ácido nítrico, se enjuaga con agua desionizada y se seca bajo una
30 atmósfera de nitrógeno.
35

- En una realización de la presente invención, se produce una aleación rica en hierro, en forma de una placa, virutas o polvo. La aleación normalmente comprende elementos metálicos reducibles que se depositaron conjuntamente con el metal de hierro. Lo ejemplos no limitativos de tales metales reducibles incluyen Ni, Co, Cu, Cd, Sn, Mn, Cr o V. Se conocen en la técnica otros elementos reducibles, y están dentro de la capacidad de un experto en la técnica.
40

- En una realización de la presente invención, se añaden al catolito sales, ejemplos no limitativos de las cuales incluyen sulfatos de litio, sodio, potasio y amonio con el fin de aumentar la conductividad eléctrica del mismo.

- 45 Durante la electrolisis, los aniones sulfato migran a través de la membrana de intercambio aniónico hacia el ánodo donde la oxidación del agua produce gas oxígeno naciente y deja atrás cationes hidronio en el compartimento anódico del electrolizador. Por tanto, la concentración de ácido sulfúrico en el anolito aumenta continuamente a lo largo del tiempo. Cuando la concentración de ácido alcanza un valor umbral predeterminado, se añade agua pura al sistema con el fin de restablecer la concentración de ácido de anolito original. La adición de agua aumenta el volumen total del anolito. Por tanto, se realiza una purga en el bucle de circuito de anolito tras la adición de agua.
50

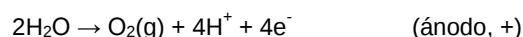
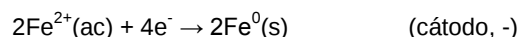
- En la práctica, la concentración umbral máxima de ácido sulfúrico se establece basándose en la siguiente observación experimental: a una temperatura de funcionamiento dada, la conductividad del ácido sulfúrico aumenta en primer lugar con la concentración, luego alcanza un máximo, y luego disminuye otra vez. La concentración de
55 ácido más alta, a la que la conductividad iónica iguala otra vez la conductividad de la concentración de ácido original, se usa como límite umbral superior. Por ejemplo, a 50°C, empezando con el 30% en peso de ácido sulfúrico que tiene una conductividad de 108,9 S/m, la conductividad aumenta hasta 109,75 S/m para una concentración del 33% en peso y luego disminuye hasta 108,75 S/m para el 36% en peso de H₂SO₄ mientras está a 60°C. Por tanto, puede seleccionarse el 36% en peso de H₂SO₄ como valor de corte. Una vez que se alcanza el valor de corte, se añade
60 agua hasta que la concentración de ácido, medida mediante un hidrómetro, alcanza una vez más el 30% en peso. El volumen en exceso de ácido sulfúrico al 30% en peso se retira y se recircula otra vez al procedimiento (por ejemplo, decapado, lixiviación a presión con ácido), o puede aumentarse adicionalmente su concentración mediante técnicas habituales usadas para concentrar ácido sulfúrico, tales como por ejemplo pero sin restringirse a, evaporación, evaporación a presión reducida o vacío, recompresión de vapor mecánica (MVR), ósmosis inversa, diálisis, etc.
65

En una realización de la presente invención, tras la electrolisis, la disolución de hierro empobrecida se repone

añadiendo caparrosa con el fin de llevar la concentración de hierro total hasta un nivel adecuado y luego se recircula al compartimento catódico del electrolizador.

Debe entenderse que cambiar el pH del catolito en el procedimiento de la figura 1, por ejemplo desde 2,5 hasta 3,5 añadiendo carbonato de hierro (II), permitiría que precipitase cualquier catión férrico no deseado como hidróxido férrico insoluble, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, formando un lodo que puede eliminarse fácilmente de manera continua mediante filtración.

En una realización del procedimiento de la presente invención, tal como se ilustra en la figura 2, la disolución de sulfato de metal rica en hierro se envía sin ningún tratamiento previo (tal como ajuste de pH) a la planta electroquímica. El diseño de electrolizador usado en este procedimiento (tal como se ilustra en la figura 4) comprende tres compartimentos: (i) un compartimento catódico que comprende un cátodo; (ii) un compartimento anódico que comprende un ánodo dimensionalmente estable para el desprendimiento de oxígeno; y (iii) un compartimento central separado del compartimento catódico mediante una membrana de intercambio catiónico y del compartimento anódico mediante una membrana de intercambio aniónico. En una realización, el compartimento catódico comprende un cátodo de placa de hierro, acero, níquel o titanio. El catolito que circula dentro del compartimento catódico comprende una disolución saturada de sulfato ferroso (aproximadamente 600 g/l de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), mientras que el anolito comprende aproximadamente el 30% en peso de ácido sulfúrico. El pH del catolito se mantiene entre 2 y 6. En aún una realización adicional de la presente invención, el pH del catolito se mantiene entre 2,5 y 4,0. En aún una realización adicional de la presente invención, el pH del catolito se mantiene entre 2,5 y 3,5. La disolución de sulfato de metal rica en hierro se hace pasar continuamente a través del compartimento central. Durante la electrolisis (figura 5), los cationes ferrosos de la disolución de sulfato de metal rica en hierro migran a través de la membrana de intercambio catiónico y se reducen a metal de hierro puro sobre el cátodo de níquel, hierro o titanio mientras que los aniones sulfato migran a través de la membrana de intercambio aniónico hacia el ánodo dimensionalmente estable donde se oxida agua, produciendo así gas oxígeno naciente, dejando atrás cationes hidronio que se combinan con los aniones sulfato entrantes formando ácido sulfúrico adicional. Las reacciones electroquímicas implicadas son tal como sigue:

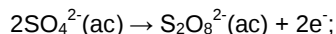


Siendo por tanto la reacción global la producción de metal de hierro en el cátodo, y oxígeno y ácido sulfúrico en el compartimento anódico:

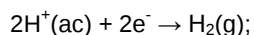


También pueden producirse reacciones secundarias.

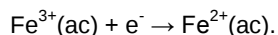
(1) En el ánodo, la oxidación de aniones sulfato que forman aniones persulfato [por ejemplo, aniones peroxomonosulfato (SO_5^{2-}) y peroxodisulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)] que se producen a densidades de corriente altas y baja temperatura, en las condiciones de procedimiento ácidas encontradas en el compartimento anódico, un precipitado similar a agujas de dos ácidos persulfúricos altamente inestables [por ejemplo, ácido peroxomonosulfúrico o ácido de Caro (H_2SO_5) y ácido peroxodisulfúrico o ácido de Marshall ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)]:



(2) En el cátodo, el desprendimiento de gas hidrógeno:



junto con la reducción de trazas de cationes férricos presentes en el catolito:



En el lado del cátodo, estas reacciones secundarias indeseables se minimizan manteniendo el pH del catolito en el intervalo de desde 2 hasta 6 y usando un material de cátodo que tiene un sobrepotencial alto para la descarga de cationes de hidrógeno de modo que se evita el desprendimiento de hidrógeno. En una realización, los materiales de cátodo usados en el procedimiento de la presente invención tienen un sobrepotencial de hidrógeno igual a o mayor (en valor absoluto) que el de hierro puro en las condiciones de electrolisis dadas. En una realización de la presente invención, el pH del catolito se mantiene entre 2 y 6. En aún una realización adicional de la presente invención, el pH del catolito se mantiene entre 2 y 4. Por tanto, la precipitación de hidróxido férrico que se produce puede eliminarse continuamente mediante filtración. Sólo permanecen en disolución trazas de cationes férricos, en equilibrio con el hidróxido insoluble. Además, usar una atmósfera inerte (por ejemplo nitrógeno) sobre el compartimento catódico

puede ayudar a evitar la oxidación de los cationes ferrosos.

En el lado del ánodo, mantener una temperatura por encima de la temperatura ambiente y limitar la densidad de corriente anódica impiden la formación de ácidos persulfúricos, garantizando así la operación y producción seguras de un ácido sulfúrico de alta pureza.

En una realización de la presente invención, la electrolisis se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 80°C bajo control galvanostático. La densidad de corriente global está comprendida entre aproximadamente 200 y aproximadamente 10.000 A/m² con una tensión de celda que oscila entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 5,0 V por celda. En esta realización específica, la eficacia faradaica es habitualmente mayor de aproximadamente el 90% y el consumo de energía específico promedio oscila entre aproximadamente 1,60 y aproximadamente 5,33 kWh por kg de hierro.

El gas oxígeno desprendido se libera a la atmósfera o se recupera mediante métodos convencionales. Por ejemplo, tal como se muestra en la figura 2, puede recuperarse mediante succión, enfriarse en última instancia haciéndolo pasar través de un intercambiador de calor y secarse haciéndolo pasar a través de un desnebulizador y varias torres de atomización de ácido sulfúrico concentrado (depuración). Finalmente el gas oxígeno frío y seco puede comprimirse, estando listo por tanto para transportarse o almacenarse *in situ* para su uso futuro.

En la realización donde se producen placas de metal de hierro electrodepositado, se separan mecánicamente los electrodeósitos del/de los cátodo(s) (por ejemplo cátodos de titanio, níquel o acero) al final de la electrolisis. La placa de metal de hierro se enjuaga a fondo con agua ligeramente ácida para eliminar trazas de catolito y finalmente se pasiva con ácido nítrico, se enjuaga con agua desionizada y se seca bajo una atmósfera de nitrógeno.

En la realización donde se electrodepositan virutas de metal de hierro puro sobre un mandril rotatorio, pueden eliminarse mecánicamente de manera continua de los cátodos de tambor escasamente adherentes de titanio, níquel o acero mediante un rascador. Las virutas de metal de hierro recogidas se enjuagan a fondo con agua ligeramente ácida para eliminar trazas de catolito y finalmente se pasivan con ácido nítrico, se enjuagan con agua desionizada y se secan bajo una atmósfera de nitrógeno. Posteriormente puede realizarse un tratamiento de trituración para obtener polvo de metal de hierro fino.

En una realización de la presente invención, se produce una aleación rica en hierro, en forma de una placa, virutas o polvo. La aleación normalmente comprende elementos metálicos reducibles que se depositaron conjuntamente con el metal de hierro. Los ejemplos no limitativos de tales metales reducibles incluyen Ni, Co, Cu, Cd, Sn, Mn, Cr o V. Se conocen en la técnica otros elementos reducibles, y están dentro de la capacidad de un experto en la técnica.

En una realización de la presente invención, se añaden al catolito sales, ejemplos no limitativos de las cuales incluyen sulfatos de litio, sodio, potasio y amonio con el fin de aumentar la conductividad eléctrica del mismo.

En la realización donde se produce polvo de hierro fino, puede eliminarse mecánicamente de manera continua de los cátodos escasamente adherentes de titanio, níquel o acero por la circulación intensa de catolito y recogerse usando uno o más hidrociclones en serie y/o usando imanes permanentes instalados en el flujo inferior de los hidrociclones. El polvo de metal de hierro recogido se enjuaga a fondo con agua ligeramente ácida para eliminar trazas de catolito y finalmente se pasiva con ácido nítrico, se enjuaga con agua desionizada y se seca bajo atmósfera de nitrógeno.

Durante la electrolisis, los aniones sulfato migran a través de la membrana de intercambio aniónico hacia el ánodo donde la oxidación del agua produce gas oxígeno naciente y deja atrás cationes hidronio en el compartimento anódico del electrolizador. Por tanto, la concentración de ácido sulfúrico en el anolito aumenta continuamente a lo largo del tiempo. Cuando la concentración de ácido alcanza un valor umbral predeterminado, se añade agua pura al sistema con el fin de restablecer la concentración original de ácido sulfúrico en el anolito. La adición de agua aumenta el volumen total del anolito. Por tanto, se realiza una purga en el bucle de circuito de anolito tras la adición de agua.

En la práctica, la concentración umbral máxima de ácido sulfúrico se establece basándose en la siguiente observación experimental: a una temperatura de funcionamiento dada, la conductividad del ácido sulfúrico aumenta en primer lugar con la concentración, luego alcanza un máximo, y luego disminuye otra vez. La concentración de ácido más alta, a la que la conductividad iónica iguala otra vez la conductividad de la concentración de ácido original, se usa como límite umbral superior. Por ejemplo, a 50°C, empezando con el 30% en peso ácido sulfúrico que tiene una conductividad de 108,9 S/m, la conductividad aumenta hasta 109,75 S/m para una concentración del 33% en peso y luego disminuye hasta 108,75 S/m para el 36% en peso de H₂SO₄ mientras está a 60°C. Por tanto, puede seleccionarse el 36% en peso de H₂SO₄ como valor de corte. Una vez que se alcanza el valor de corte, se añade agua hasta que la concentración de ácido, medida mediante un hidrómetro, alcanza una vez más el 30% en peso. El volumen en exceso de ácido sulfúrico al 30% en peso se retira y se recircula otra vez al procedimiento (por ejemplo, decapado, lixiviación a presión con ácido), o puede aumentarse adicionalmente su concentración mediante técnicas habituales usadas para concentrar ácido sulfúrico, tales como por ejemplo pero sin restringirse a, evaporación,

evaporación a presión reducida o vacío, recompresión de vapor mecánica (MVR), ósmosis inversa, diálisis, etc.

En una realización de la presente invención, el compartimento central se repone continuamente mediante la adición de disolución de sulfato de metal rica en hierro. Debe observarse que el pH de la disolución de sulfato de metal rica en hierro que pasa a través del compartimento central puede ajustarse o no antes de la electrolisis cuando se usa un electrolizador de tres compartimentos. En aún una realización adicional, el compartimento central puede reponerse opcionalmente además añadiendo caparrosa o cualquier otra materia prima rica en hierro adecuada (figura 2).

Pueden variarse varios parámetros del procedimiento de la presente invención, tal como se explica a continuación.

Materiales de cátodo adecuados para su uso en el procedimiento de la presente invención (usados como materiales a granel o de recubrimiento) son materiales que tienen un sobrepotencial de hidrógeno alto minimizando el desprendimiento de gas hidrógeno. En una realización de la presente invención, los materiales de cátodo tienen un sobrepotencial de hidrógeno igual o mayor que el de hierro puro en un conjunto dado de condiciones de electrolisis. Ventajosamente, el material de cátodo también permite la separación (por ejemplo separación mecánica) del depósito de metal de hierro. Ejemplos no limitativos de materiales de cátodo adecuados incluyen hierro, aceros, níquel, aleación de níquel, titanio (de pureza comercial o mayor), aleación de titanio (por ejemplo titanio-paladio grado ASTM 7), zirconio (de pureza comercial o mayor), aleación de zirconio, zinc (de pureza comercial o mayor), aleación de zinc, cadmio (de pureza comercial o mayor), aleación de cadmio, estaño (de pureza comercial o mayor), aleación de estaño, cobre (de pureza comercial o mayor), aleación de cobre, plomo (de pureza comercial o mayor), aleación de plomo, niobio (de pureza comercial o mayor), aleación de niobio, oro (de pureza comercial o mayor), aleación de oro, mercurio o amalgama metálica con mercurio.

Los materiales de ánodo adecuados para su uso en el procedimiento de la presente invención (usados como materiales a granel o de recubrimiento) incluyen:

(1) *ánodos dimensionalmente estables* para el desprendimiento de oxígeno ($\text{DSA}^{\text{TM}}\text{-O}_2$) del tipo $[\text{M}/\text{M}_x\text{O}_y\text{-A}_2\text{O}_i]$ que comprenden un sustrato metálico o metal base M recubierto con óxidos de metal mixtos (MMO) como electrocatalizador, en los que:

M es un metal refractario o una aleación del mismo con una propiedad de acción de válvula; preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en titanio, aleación de titanio, zirconio, aleación de zirconio, hafnio, aleación de hafnio, vanadio, aleación de vanadio, niobio, aleación de niobio, tántalo y aleación de tántalo;

M_xO_y es un óxido metálico de un metal valvular que forma una capa impermeable y fina que protege el sustrato metálico o metal base; preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , NbO_2 , Nb_2O_5 , TaO_2 y Ta_2O_5 ; y

A_2O_i es un óxido de metal electrocatalítico de un metal noble, un óxido de los metales del grupo del platino (PGM) preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en RuO_2 , IrO_2 y PtO_x , o un óxido metálico preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en SnO_2 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 ;

(2) *materiales cerámicos electrónicamente conductores* tales como óxidos de titanio subestequiométricos tales como fases de Magneli-Anderson con fórmula general $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (n es un número entero ≥ 3);

(3) *óxidos conductores* que comprenden una estructura de espinela AB_2O_4 , en la que A se selecciona del grupo que consiste en Fe(II), Mn(II) y Ni(II); y B se selecciona del grupo que consiste en Al, Fe(III), Cr(III) y Co(III);

(4) *óxidos conductores* que comprenden una estructura de perovskita ABO_3 , en la que A se selecciona del grupo que consiste en Fe(II), Mn(II), Co(II) y Ni(II), y B es Ti(IV);

(5) *óxidos conductores* que comprenden una estructura de pirocloro AB_2O_7 en la que A se selecciona del grupo que consiste en Fe(II), Mn(II), Co(II) y Ni(II), y B es Ti(IV);

(6) *materiales a base de carbono*, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en grafito, grafito impermeable y carbono vítreo; o

(7) plomo o aleaciones de plomo preferiblemente seleccionadas del grupo que consiste en plomo puro ($>99,94\%$ en peso de Pb), plomo-plata (el 0,25-0,80% en peso de Ag), plomo-estaño (el 5-10% en peso de Sn), aleación de plomo-antimonio (el 4-6% en peso de Sb) y plomo-estaño antimonio (el 1-2% en peso de Sb y del 3 al 4% en peso de Sn).

La composición de anolito usada en el procedimiento de la presente invención comprende ventajosamente ácido sulfúrico. En una realización de la presente invención, la composición de anolito comprende una concentración de

ácido sulfúrico que oscila entre aproximadamente el 10 y aproximadamente el 60% en peso de ácido sulfúrico. En una realización adicional de la presente invención, la concentración de ácido sulfúrico comprende aproximadamente el 30% en peso de ácido sulfúrico.

5 En una realización de la presente invención que implica un electrolizador de tres compartimentos, la composición de catolito oscila entre aproximadamente 1 hasta aproximadamente 800 g/l de sulfato de hierro (II) heptahidratado. En una realización adicional de la presente invención que implica un electrolizador de tres compartimentos, la composición de catolito comprende aproximadamente 600 g/l de sulfato de hierro (II) heptahidratado. En aún una
10 realización adicional de la presente invención que implica un electrolizador de tres compartimentos, el pH del catolito se mantiene entre 2 y 6,0. En aún una realización adicional de la presente invención que implica un electrolizador de tres compartimentos, el pH del catolito se mantiene entre 2 y 4.

En una realización de la presente invención que implica un electrolizador de tres compartimentos, la electrolisis se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 80°C. En una
15 realización adicional de la presente invención que implica un electrolizador de tres compartimentos, la electrolisis se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 70°C. En aún una realización adicional de la presente invención que implica un electrolizador de tres compartimentos, la electrolisis se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 50°C.

20 En una realización de la presente invención, la velocidad de flujo de tanto anolito como catolito oscila entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 100 l/min. En aún una realización adicional de la presente invención, la velocidad de flujo de tanto anolito como catolito oscila entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 50 l/min. En aún una realización adicional de la presente invención, la velocidad de flujo de tanto anolito como catolito es
25 aproximadamente de 2 l/min.

En una realización de la presente invención, la electrolisis se lleva a cabo a una densidad de corriente que oscila entre aproximadamente 50 y aproximadamente 10000 A/m². Una densidad de corriente de este tipo proporciona ventajosamente un depósito de hierro libre de dendritas. Además se describe que la electrolisis se lleva a cabo a una densidad de corriente de aproximadamente 2500 A/m².
30

Además se describe que la electrolisis se lleva a cabo a una densidad de corriente que oscila entre aproximadamente 3000 y aproximadamente 5000 A/m². Una densidad de corriente de este tipo proporciona ventajosamente la producción de virutas de hierro. En una realización adicional de la presente invención, la electrolisis se lleva a cabo a una densidad de corriente de aproximadamente 4000 A/m².
35

Además se describe que la electrolisis se lleva a cabo a una densidad de corriente que oscila entre aproximadamente 5000 y aproximadamente 10000 A/m². Una densidad de corriente de este tipo proporciona ventajosamente la producción de polvo de metal de hierro. Además se describe que la electrolisis se lleva a cabo a una densidad de corriente de aproximadamente 7000 A/m².
40

Los separadores tal como se usan en el procedimiento de la presente invención pueden ser pasivos, tales como separadores de diafragmas convencionales o activos, tales como membranas de intercambio iónico. En una realización de la presente invención, las membranas de intercambio catiónico y aniónico comprenden membranas convencionales.
45

El espacio entre electrodos también puede variarse, con un impacto bien conocido en la caída óhmica. En una realización de la presente invención, el espacio entre electrodos oscila entre aproximadamente 1 mm y aproximadamente 100 mm. En aún una realización adicional de la presente invención, el espacio entre electrodos oscila entre aproximadamente 2 mm y aproximadamente 50 mm. En aún una realización adicional de la presente
50 invención, el espacio entre electrodos oscila entre aproximadamente 3 mm y aproximadamente 25 mm. En aún una realización adicional de la presente invención, el espacio entre electrodos oscila entre aproximadamente 4 mm y aproximadamente 10 mm.

La presente invención se ilustra adicionalmente a continuación por medio de los siguientes ejemplos no limitativos.
55

Ejemplo 1

Preparación de una disolución de sulfato de metal rica en hierro y eliminación de trazas de cationes férricos. Se usó un lote de sulfato de hierro (II) heptahidratado de un productor de pigmentos de titanio, también conocido como
60 caparrosa, para preparar una disolución sintética. Se disolvió el material en agua desgasificada y desionizada. Después de la disolución completa de la sal soluble, se tomó una muestra para medir la densidad de masa, el contenido en hierro total y la concentración de cationes férricos.

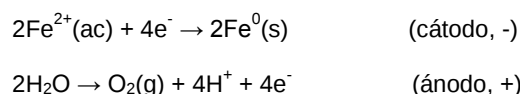
Después de la determinación de los cationes férricos, se ajustó el pH de la disolución añadiendo o bien carbonato de hierro (II) o bien ácido sulfúrico hasta que el pH de la disolución alcanzó 3,5. A ese pH, cualquier traza de hierro
65 férrico precipitó como hidróxido férrico que posteriormente se eliminó mediante filtración. Entonces se acidificó la

disolución de sulfato de hierro clara hasta un pH de aproximadamente 0,5 (a este pH, la oxidación por aire de hierro ferroso (Fe^{2+}) a hierro férrico (Fe^{3+}) se ralentiza). Se mantuvo una capa protectora de gas nitrógeno sobre la disolución impidiendo adicionalmente cualquier oxidación por aire. Pequeñas bolitas de polipropileno del orden de cm flotando sobre la disolución ayudaron a impedir cualquier pérdida de agua importante por evaporación.

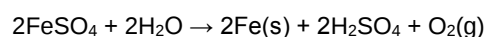
Ejemplo 2

Ejemplo 2a - Electrolisis de la disolución de sulfato de metal rica en hierro a pH 1,4 y 50°C (ejemplo comparativo). Se ajustó el pH de la disolución de sulfato de metal rica en hierro del ejemplo 1 a 1,4 añadiendo cantidades mínimas de carbonato de hierro (II) y entonces se hizo circular dentro del compartimento catódico de un electrolizador. El electrolizador consistía en un electrolizador de tipo placa (figura 5) con dos compartimentos separados mediante una membrana de intercambio aniónico. El electrodo geométrico y el área de superficie de membrana era de 929 cm² (pie cuadrado) y el espaciado entre cada electrodo y el separador era de una pulgada (2,54 cm). El compartimento catódico estaba equipado con una placa de cátodo hecha de titanio CP (grado ASTM 2) suministrado por RMI (Niles, OH). Antes de la electrolisis, se atacó químicamente el cátodo sumergiéndolo en ácido oxálico en ebullición (el 10% en peso de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) y entonces se enjuagó a fondo con agua desionizada hasta que no quedaran trazas de ácido. El compartimento anódico estaba equipado con un ánodo dimensionalmente estable (DSATM-O₂) del tipo TiR-200® suministrado por Eltech Systems (Chardon, OH), compuesto por una placa de titanio CP (sustrato) recubierta con una carga alta de dióxido de iridio (IrO_2) que actuaba como electrocatalizador para promover el desprendimiento de oxígeno (Ti/IrO_2).

El anolito que circulaba en el bucle consistía en una disolución acuosa del 30% en peso de ácido sulfúrico, siendo el resto agua desionizada. La electrolisis se realizó galvanostáticamente a una densidad de corriente global de 700 A/m². La temperatura de funcionamiento era de 50°C y la velocidad de flujo en volumen de tanto catolito como anolito era de 2 l/min. A la densidad de corriente usada, la tensión de celda global medida era de 3,25 V. Durante la electrolisis, se depositó metal de hierro puro en el cátodo, mientras que los aniones sulfato migraron a través de la membrana de intercambio aniónico permeable hacia el compartimento anódico donde se oxidaba agua como gas oxígeno en la superficie del ánodo, produciendo simultáneamente cationes hidronio. Las reacciones electroquímicas implicadas son tal como sigue:



Siendo por tanto la reacción global la producción de metal de hierro en el cátodo, y oxígeno y ácido sulfúrico en el compartimento anódico:



Después de dos horas de electrolisis continua, se apagó la alimentación y se abrió el electrolizador. La placa fina gris, lisa electrodepositada se separó fácilmente del cátodo de titanio por medios mecánicos. La masa medida era de 129 g. Después de realizar un análisis químico final de la muestra a granel, estaba constituida por el 99,99% en peso de hierro. La eficacia de corriente faradaica estimada era del 95% y el consumo de energía específica a 700 A/m² era de 3,47 kWh por kg de hierro puro.

Ejemplo 2b - Electrolisis de la disolución de sulfato de metal rica en hierro a pH 2,8 y 60°C. Se ajustó el pH del sulfato de metal rico en hierro del ejemplo 1 a 2,8 (para no favorecer el desprendimiento de gas hidrógeno) añadiendo carbonato de hierro (II) y entonces se hizo circular dentro del compartimento catódico del electrolizador descrito anteriormente en el presente documento en el ejemplo 2a. La temperatura de funcionamiento era de 60°C. La electrolisis se realizó galvanostáticamente a una densidad de corriente global de 1000 A/m². A la densidad de corriente usada, la tensión de celda global medida era de 3,50 V. Después de dos horas de electrolisis continua, se separó fácilmente un electrodeposición liso, brillante del cátodo de titanio por medios mecánicos. La masa medida era de 190 g. Después de realizar un análisis químico final de la muestra, se determinó que estaba constituida por el 99,99% en peso de hierro. La eficacia de corriente faradaica estimada era del 98% y el consumo de energía específica a 1000 A/m² era de 3,42 kWh por kg de hierro puro.

Ejemplo 2c - Electrolisis de la disolución de sulfato de metal rica en hierro a pH 3,5 y 25°C. Se ajustó el pH del sulfato de metal rico en hierro del ejemplo 1 a 3,5 (para no favorecer el desprendimiento de gas hidrógeno) añadiendo carbonato de hierro (II) y entonces se hizo circular dentro del compartimento catódico del electrolizador descrito anteriormente en el presente documento en el ejemplo 2a. La temperatura de funcionamiento era de 25°C. La electrolisis se realizó galvanostáticamente a una densidad de corriente global de 300 A/m². A la densidad de corriente usada, la tensión de celda global medida era de 2,90 V. Después de dos horas de electrolisis continua, se separó fácilmente un electrodeposición liso, brillante del cátodo de titanio por medios mecánicos. La masa medida era de 55 g. Después de realizar un análisis químico final de la muestra, se determinó que estaba constituida por el 99,99% en peso de hierro. La eficacia de corriente faradaica estimada era del 95% y el consumo de energía específica a 300 A/m² era de 2,93 kWh por kg de hierro puro.

Ejemplo 3

Electrolisis de la disolución de sulfato de metal rica en hierro usando un electrolizador de tres compartimentos (ejemplo comparativo). Se ajustó el pH del sulfato de metal rico en hierro del ejemplo 1 a 1,4 añadiendo carbonato de hierro (II) y entonces se hizo circular dentro del compartimento central del electrolizador de tres compartimentos. El electrolizador consistía en un electrolizador de tipo placa (figura 4) con tres compartimentos separados mediante una membrana de intercambio catiónico y una de intercambio aniónico. El electrodo geométrico y el área de superficie de membrana era de 929 cm² (pie cuadrado) y el espaciado entre cada electrodo y el separador era de una pulgada (2,54 cm). El espaciado entre cada membrana era de una pulgada (2,54 cm).

El compartimento catódico estaba equipado con una placa de cátodo hecha de titanio CP (grado ASTM 2) suministrado por RMI (Niles, OH). Antes de la electrolisis, se atacó químicamente el cátodo sumergiéndolo en ácido oxálico en ebullición (el 10% en peso de H₂C₂O₄) y entonces se enjuagó a fondo con agua desionizada hasta que no quedaran trazas de ácido.

El compartimento anódico estaba equipado con un ánodo dimensionalmente estable (DSATM-O₂) del tipo TiR-200® suministrado por Eltech Systems (Chardon, OH), compuesto por una placa de titanio CP (sustrato) recubierta con una carga alta de dióxido de iridio (IrO₂) que actuaba como electrocatalizador para promover el desprendimiento de oxígeno (Ti/IrO₂).

El catolito que circulaba en el bucle dentro del compartimento catódico consistía en una disolución acuosa de 600 g/l de sulfato de hierro (II) heptahidratado a un pH de 1,4, mientras que el anolito que circulaba en el bucle dentro del compartimento anódico consistía en una disolución acuosa del 30% en peso de ácido sulfúrico, siendo el resto agua desionizada.

La electrolisis se realizó galvanostáticamente a una densidad de corriente global de 1000 A/m². La temperatura de funcionamiento era de 50°C y la velocidad de flujo en volumen de catolito, anolito y disolución rica en hierro era de 2 l/min. A la densidad de corriente usada, la tensión de celda global medida era de 3,90 V.

Durante la electrolisis, los cationes ferrosos de la disolución de sulfato de metal rica en hierro atravesaron la membrana de intercambio catiónico y se depositó metal de hierro puro en el cátodo. Los aniones sulfato migraron a través de la membrana de intercambio aniónico permeable hacia el compartimento anódico donde se oxidaba agua como gas oxígeno en la superficie del ánodo, produciendo simultáneamente cationes hidronio.

Después de dos horas de electrolisis continua, se apagó la alimentación y se abrió el electrolizador. El metal de hierro brillante electrodepositado se separó fácilmente del cátodo de titanio por medios mecánicos. La masa medida era de 184 g. La eficacia de corriente faradaica estimada era del 95% y el consumo de energía específica a 1000 A/m² era de 3,94 kWh por kg de hierro puro.

Los resultados y características de los experimentos de electrolisis llevados a cabo en los ejemplos 2a (ejemplo comparativo), 2b, 2c, y 3 (ejemplo comparativo) se resumen a continuación en el presente documento en la tabla 1.

Tabla 1: Resultados y características de experimentos de electrolisis

	Ejemplo 2a	Ejemplo 2b	Ejemplo 2c	Ejemplo 3
pH del catolito (25°C)	1,4	2,8	3,5	1,4
Temperatura del catolito (°C)	50	60	25	50
Diseño de electrolizador (nº de compartimentos)	2	2	2	3
Densidad de corriente catódica (A/m ²)	700	1000	300	1000
Tensión de celda (U _{cell} /V)	3,25	3,50	2,90	3,80
Eficacia de corriente faradaica (%)	95	98	95	95
Consumo de energía específica de hierro (kWh/kg)	3,470	3,420	2,930	3,800

Debe entenderse que la invención no está limitada en su aplicación a los detalles de construcción y partes tal como se describió anteriormente en el presente documento. La invención es capaz de otras realizaciones y puede ponerse en práctica de diversas maneras. También debe entenderse que la fraseología o terminología usada en el presente documento es con el fin de descripción y no de limitación.

Bibliografía

1. Fisher, F. Process for the manufacture of ductile electrolytic iron – Patente estadounidense 992.951

expedida el 23 de mayo de 1911.

2. Cleaves, H. E.; y Thompson, J. G. The Metal Iron. Parte 1 - Preparation of High Purity Iron, capítulos 1 y 2, páginas 3-60. Alloys of Iron Research Monograph Series, McGraw-Hill, Nueva York (1935).

3. Burges, C. F. Trans American Electroplaters Society 5, 201 (1904).

4. Cowper-Coles, S. O. An improved process for the production of iron by electrodeposition – Patente británica 191028226 (expedida el 5 de diciembre de 1910)

5. Mostad, E., Rolseth, S. y Thonstad, J. Electrowinning of iron from sulphate solutions. Hydrometallurgy, 90(2-4) 213-220 (2008).

6. Lahitte, C.; Hita, A.; Schneider, H.; Durand, G.; Pareau, D. y Stambouli, M. Regeneration by liquid-liquid extraction of acids from aqueous solutions containing metals (documento WO 02081779A2).

7. Cardarelli, F. Materials Handbook: a Concise Desktop Reference. Segunda edición. Springer Londres, Nueva York, páginas 556-590 (2008).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento electroquímico para la recuperación de hierro metálico o una aleación rica en hierro, oxígeno y ácido sulfúrico a partir de una disolución de sulfato de metal rica en hierro, dicho procedimiento que comprende:
 - a) proporcionar una disolución de sulfato de metal rica en hierro;
 - b) electrolizar dicha disolución de sulfato de metal rica en hierro en un electrolizador que comprende un compartimento catódico equipado con un cátodo que tiene un sobrepotencial de hidrógeno igual o mayor que el de hierro y que contiene un catolito que tiene un pH que oscila entre 2 y 6; un compartimento anódico equipado con un ánodo y que contiene un anolito; y un separador que permite el paso de aniones; y
 - c) recuperar hierro o aleación rica en hierro electrodepositado, ácido sulfúrico y gas oxígeno; en el que:
 - electrolizar dicha disolución de sulfato de metal rica en hierro provoca que se electrodeposite hierro o una aleación rica en hierro en el cátodo, que se desprenda gas oxígeno naciente en el ánodo, que se acumule ácido sulfúrico en dicho compartimento anódico y que se produzca una disolución empobrecida en hierro.
2. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que la etapa a) incluye lixiviar una materia prima rica en hierro para producir una suspensión; y someter dicha suspensión a una etapa de separación para proporcionar la disolución de sulfato de metal rica en hierro.
3. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que la disolución empobrecida en hierro se repone con disolución de sulfato de metal rica en hierro nueva y se recircula.
4. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de atacar químicamente el cátodo antes de la etapa de electrolización.
5. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que el pH del catolito se ajusta a un pH que oscila entre 2 y 4.
6. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que el cátodo tiene una sobretensión a 200 A.m^{-2} mayor de aproximadamente 466 mV en $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ de disolución de H_2SO_4 a 25°C y una sobretensión a 1000 A.m^{-2} mayor de aproximadamente 800 mV en $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ de disolución de H_2SO_4 a 25°C .
7. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que el cátodo comprende un material o está recubierto con un material seleccionado del grupo que consiste en níquel, aleación de níquel, hierro, aleación de hierro, titanio, aleación de titanio, zirconio, aleación de zirconio, zinc, aleación de zinc, cadmio, aleación de cadmio, estaño, aleación de estaño, cobre, aleación de cobre, plomo, aleación de plomo, niobio, aleación de niobio, oro, aleación de oro, mercurio y una amalgama metálica que incluye mercurio, preferiblemente titanio o aleación de titanio, y más preferiblemente una aleación de paladio y titanio.
8. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 4, en el que la etapa de ataque químico comprende tratar el cátodo con un ácido, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico y una mezcla de ácido nítrico y fluorhídrico.
9. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que el anolito comprende una disolución de ácido sulfúrico, que comprende preferiblemente una concentración que oscila entre el 5 y el 60% en peso, y más preferiblemente comprende una concentración del 30% en peso.
10. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 9, en el que el anolito circula en un bucle dentro del compartimento anódico.
11. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que la disolución de sulfato de metal rica en hierro que actúa como catolito circula en un bucle dentro del compartimento catódico.
12. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que el ánodo es un ánodo dimensionalmente estable que comprende cualquiera de
 - i) un material de fórmula $\text{M/M}_x\text{O}_y\text{-A}_z\text{O}_t$, en la que:

a) M es un metal refractario o una aleación con una propiedad de acción de válvula, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en titanio, aleación de titanio, zirconio, aleación de zirconio, hafnio, aleación de hafnio, vanadio, aleación de vanadio, niobio, aleación de niobio, tántalo y aleación de tántalo;

b) M_xO_y es un óxido metálico de un metal valvular, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , NbO_2 , Nb_2O_5 , TaO_2 , y Ta_2O_5 ; y

c) A_zO_t es un óxido de metal electrocatalítico de un metal noble, un óxido de los metales del grupo del platino, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en RuO_2 , IrO_2 y PtO_x , o un óxido metálico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en SnO_2 , Sb_2O_5 o Bi_2O_3 ;

ii) un material cerámico electrónicamente conductor, que comprende preferiblemente óxidos de titanio que tienen la fórmula general Ti_nO_{2n-1} , en la que n es un número entero igual a o mayor de 3;

iii) un óxido conductor que tiene una estructura de espinela AB_2O_4 , en la que

a) A se selecciona del grupo que consiste en Fe(II), Mn(II) y Ni(II); y

b) B se selecciona del grupo que consiste en Al, Fe(III), Cr(III) y Co(III);

iv) un óxido conductor que tiene una estructura de perovskita ABO_3 , en la que

a) A se selecciona del grupo que consiste en Fe(II), Mn(II), Co(II) y Ni(II); y

b) B es Ti(IV);

v) un óxido conductor que tiene una estructura de pirocloro AB_2O_7 , en la que

a) A se selecciona del grupo que consiste en Fe(II), Mn(II), Co(II) y Ni(II); y

b) B es Ti(IV);

vi) un material a base de carbono, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en grafito, grafito impermeable y carbono vítreo; o

vii) plomo o una aleación de plomo, seleccionada preferiblemente del grupo que consiste en aleaciones de plomo-plata, aleaciones de plomo-estaño, aleaciones de plomo-antimonio, y aleaciones de antimonio y plomo-estaño.

13. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 12, en el que el óxido metálico de un metal valvular forma una capa protectora impermeable fina sobre el metal refractario o la aleación del metal refractario.

14. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que la etapa b) se realiza en un electrolizador de dos compartimentos que comprende una membrana de intercambio iónico, preferiblemente una membrana de intercambio aniónico, que separa el compartimento anódico del compartimento catódico.

15. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que la etapa b) se realiza en un electrolizador de tres compartimentos que comprende un compartimento central dispuesto entre el compartimento anódico y el compartimento catódico y en el que una membrana de intercambio iónico separa los compartimentos anódico y catódico del compartimento central, preferiblemente en el que una membrana de intercambio aniónico separa el compartimento anódico del compartimento central y en el que una membrana de intercambio catiónico separa el compartimento catódico del compartimento central.

16. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 15, en el que la disolución de sulfato de metal rica en hierro circula dentro del compartimento central.

17. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 15, en el que el catolito circula en un bucle dentro del compartimento catódico.

18. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 17, en el que el catolito comprende una disolución de sulfato de hierro (II) heptahidratado, preferiblemente una disolución de sulfato de hierro (II) heptahidratado que tiene una concentración que oscila entre 1 y 800 g/l, más preferiblemente una disolución de sulfato de hierro (II) heptahidratado que tiene una concentración de 600 g/l.

19. Procedimiento electroquímico según una cualquiera de las reivindicaciones 10, 11 ó 17, en el que el anolito o catolito comprende una velocidad de flujo que oscila entre 0,1 l/min y 100 l/min, preferiblemente entre 0,1 l/min y 30 l/min, más preferiblemente es de 2 l/min.
- 5 20. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que la etapa b) se realiza bajo corriente constante y a una densidad de corriente que oscila entre 50 y 10000 A/m².
21. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que la etapa b) se realiza a una temperatura que oscila entre 20 y 100°C, preferiblemente entre 30°C y 70°C y más preferiblemente es de 50°C.
- 10 22. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que el gas oxígeno naciente recuperado se seca y licúa adicionalmente.
23. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que el ácido sulfúrico recuperado se
15 concentra y/o recircula.

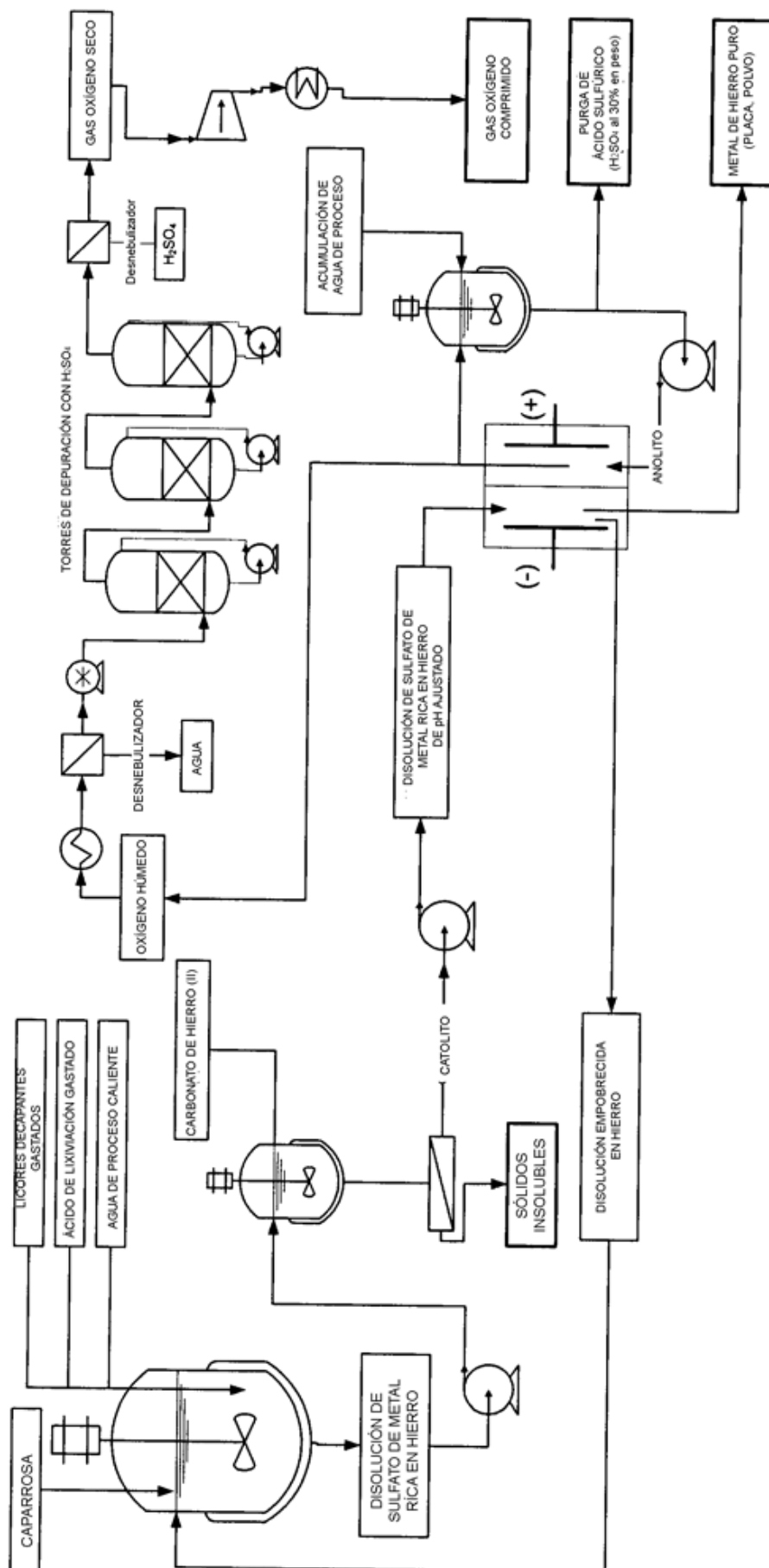


Figura 1

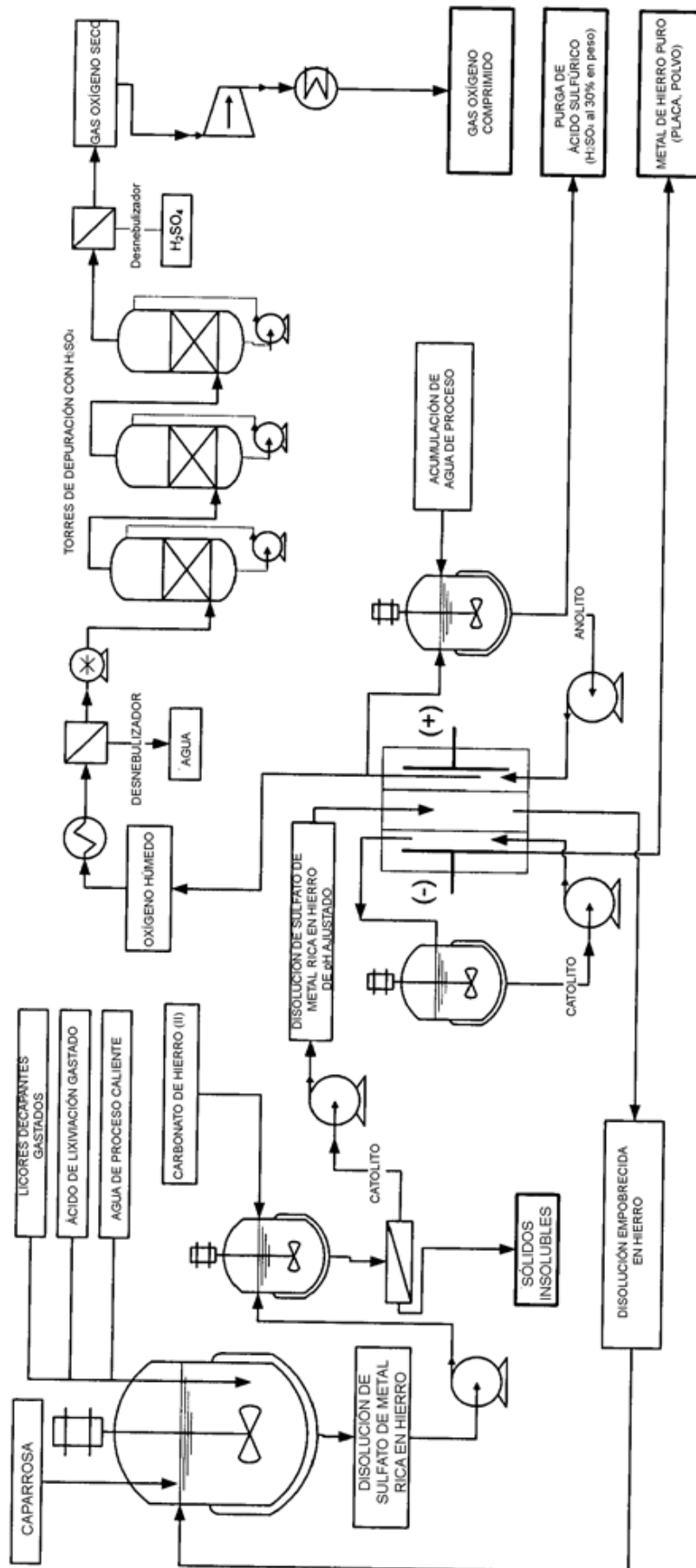


Figura 2

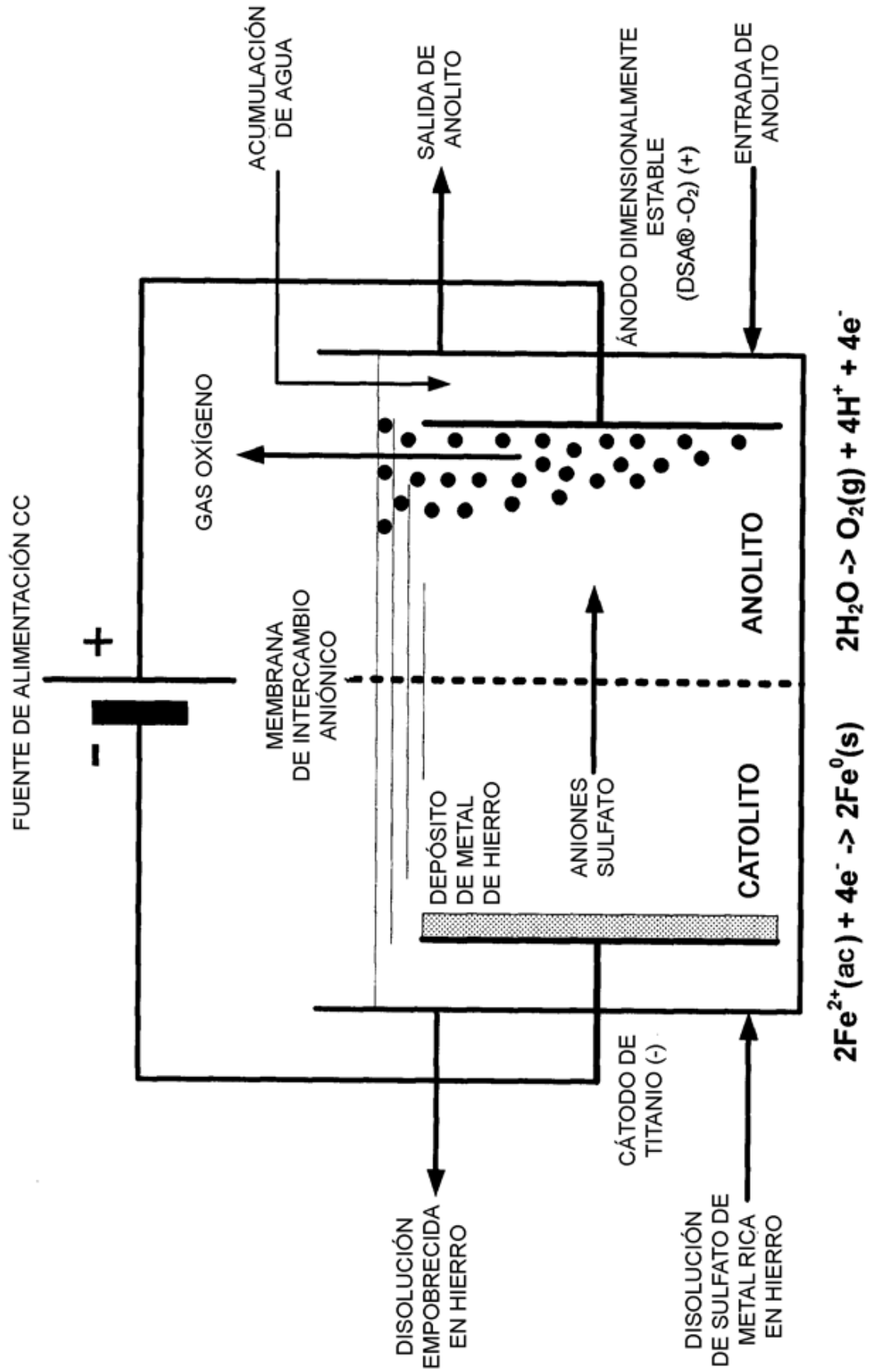


Figura 3

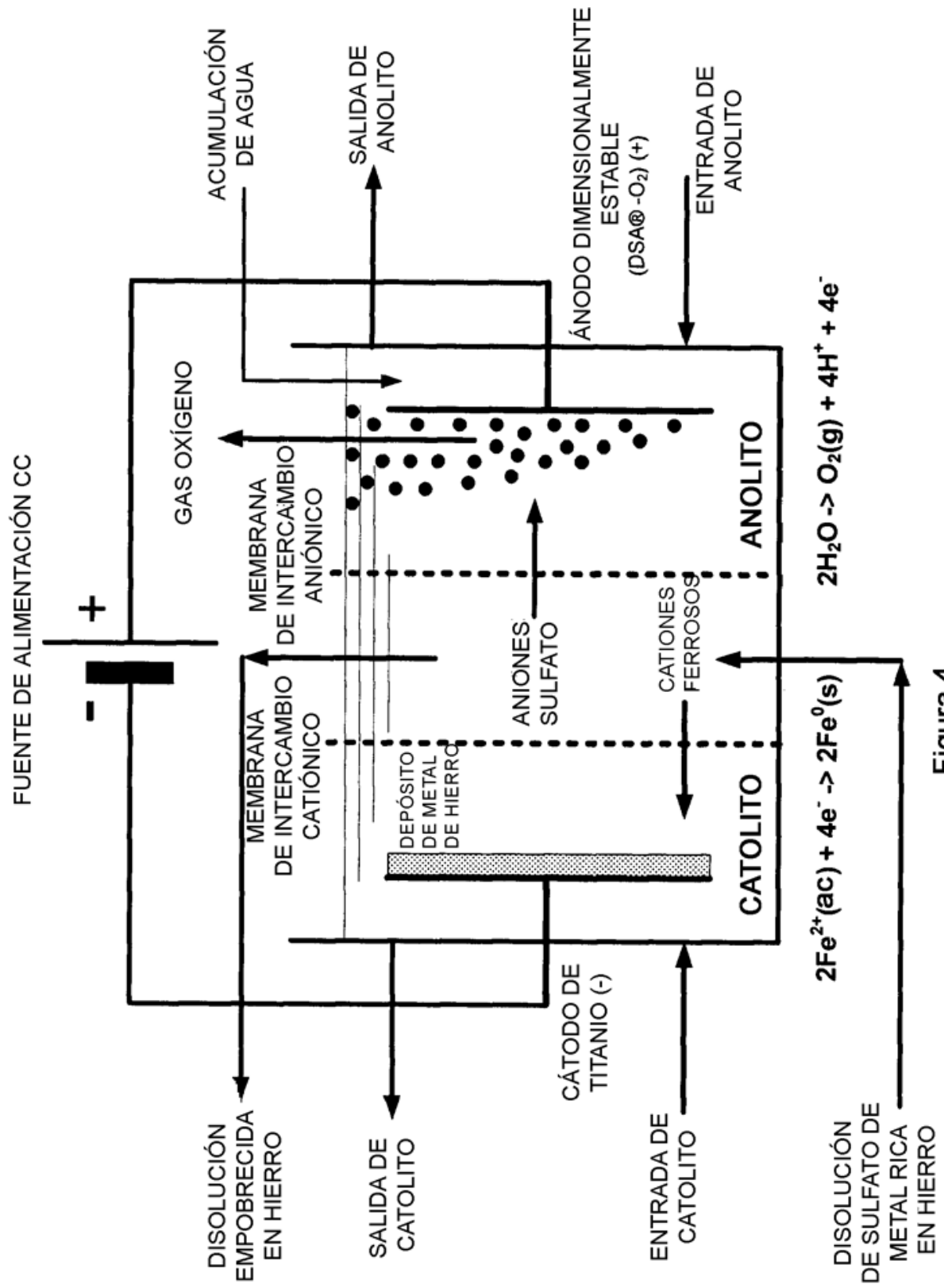


Figura 4

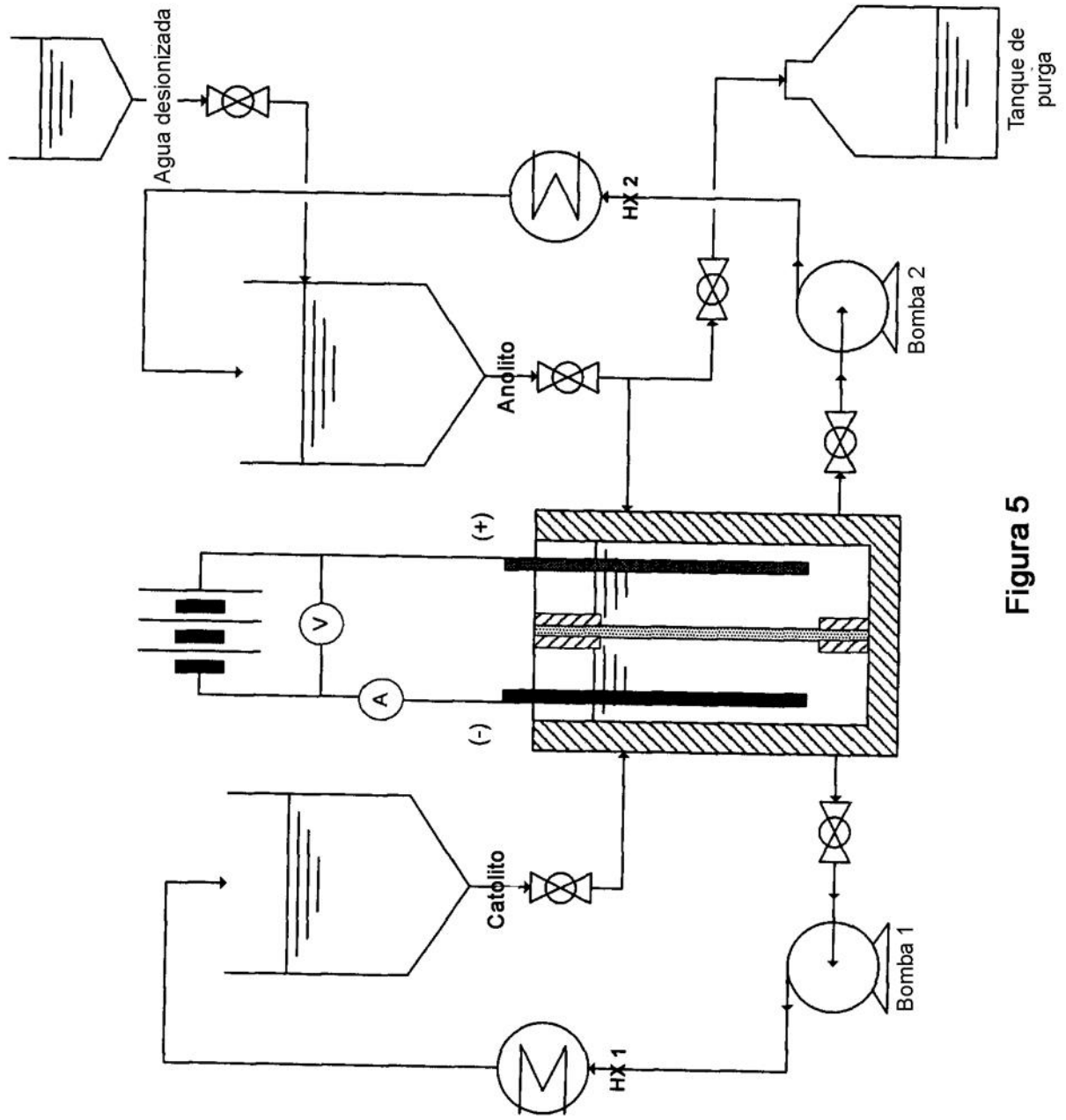


Figura 5