

19 FEB 1951

264794



264794

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA
por VEINTE años

a nombre de DOW-UNQUINESA, S.A., entidad española, establecida en
Axpe-Bilbao, Vizcaya, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE SULFATOS COMERCIALES Y α FeOOH
A PARTIR DE $FeSO_4$ RESIDUAL"

En la fabricación de dióxido de titanio a partir de ilmenita, una de cuyas fases consiste en el ataque de este mineral con ácido sulfúrico, se obtiene en elevada proporción sulfato ferroso cristalizado (caparrosa), y soluciones que lo contienen con H_2SO_4 libre.

5 Debido al aumento constante de la producción de dióxido de titanio las cantidades de caparrosa que se separan del proceso y las soluciones residuales ácidas no encuentran utilización directa, por lo que carecen de valor comercial y plantean un problema de eliminación, ya que no pueden verterse directamente a los ríos.

10 El objeto de esta patente es un proceso de recuperación total de

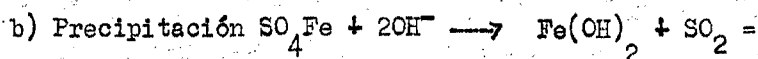
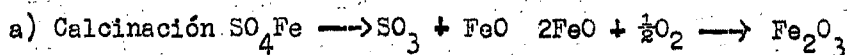
264794



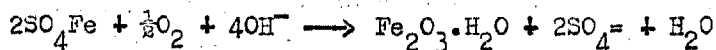
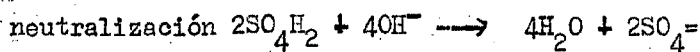
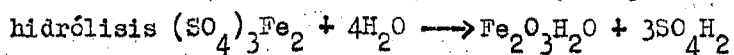
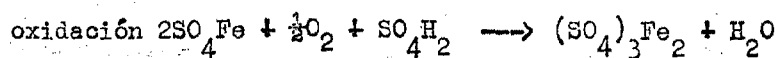
esta caparrosa y de estas soluciones que no tiene valor, por
 vitud del cual se transforman directamente en productos de gran
 interés comercial: óxidos de hierro de características pigmentarias
 y sulfato amónico, sulfato magnésico, etc. según el agente neutrali-
 zante empleado. El procedimiento ofrece variantes, dentro del prin-
 cipio fundamental en que se basa, y a las que da unidad: obtención
 de un sulfato comercial, recuperado íntegramente el ion SO_4 de la
 caparrosa, o de la solución residual, y producción simultánea de óxi-
 dos de hierro de estructura definida y características pigmentarias.

Se separa, por ésto, en esencia, de los procedimientos que se
 proponen, unilateralmente, uno u otro de los anteriores objetivos, y
 tiene sobre ellos la enorme ventaja de una revalorización máxima del
 H_2SO_4 y FeSO_4 . Al mismo tiempo aporta condiciones operatorias que cons-
 tituyen una novedad, en el campo de la obtención específica de pigmen-
 tos de óxidos de hierro amarillos conforme se describe a continuación.

La obtención de óxido de hierro a partir de sulfato ferroso puede
 seguir los siguientes caminos:



c) Precipitación y oxidación simultánea:



El proceso a) comprende una calcínación con la consiguiente
 aportación de energía. El SO_3 se puede utilizar en la fabricación
 de SO_4H_2 y los óxidos de hierro pueden pasar a una instalación de
 sinterización y utilizados en la industria siderúrgica.

El proceso b) tiene el inconveniente de la naturaleza coloidal y



264794

de gel de los precipitados obtenidos que impiden toda manipulación.

El proceso c) constituye el fundamento de algunos métodos propuestos para la obtención de pigmentos de óxido de hierro.

5 Dichos proceso consiste en oxidar una solución de sulfato ferroso a una temperatura suficientemente elevada para que la sal férrica formada se hidrolice. La acidez formada en esta etapa de hidrólisis se puede eliminar mediante una serie de reactivos que van desde la chatarra de hierro hasta el amoníaco pasando por NaOH , CO_3Na_2 , NH_3 gas, NH_4OH solución CaO , CO_3Mg , MgO etc.

10 El objeto de la presente patente lo constituye un procedimiento que permite combinar la utilización de determinados agentes neutralizantes, en la forma específica que se indica, con la formación de óxidos de hierro de estructura perfectamente definida, $\alpha\text{-FeOOH}$, a la que corresponden características pigmentarias de gran valor comercial, y en condiciones que permiten la separación de los correspondientes sulfatos solubles por cristalización posterior y reciclación de las aguas madres.

15 Procedimiento de fabricación de óxidos de hierro amarillos constituidos por $\alpha\text{-FeOOH}$ con obtención simultánea, según los casos, de uno de los siguientes sulfatos: $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, SO_4MgO , SO_4Zn , y sulfatos alcalinos.

20 El proceso consiste en la oxidación de una solución de SO_4Fe , el paso de aire a una temperatura de $70\text{-}80^\circ\text{C}$ en presencia de núcleos directores constituidos por hidróxido ferroso precipitado y oxidado y utilizando como agentes neutralizantes NH_3 solución acuosa ó gas, MgO , ZnO ó productos equivalentes como CO_3Mg , CO_3Zn ... etc. En general óxidos, hidróxidos o carbonatos de los grupos I y IIA, IIB del sistema periódico que den sulfatos solubles en agua, y también amoníaco.

25 La particularidad más importante del presente proceso es la forma

264794



de introducción del agente neutralizante en la solución. Si esta introducción se hace sin una debida regulación se obtienen pigmentos de mal color y poder cubriente bajos, debido a la formación de óxidos hidratados amorfos.

5 En nuestro procedimiento el agente neutralizante en el caso de que sea sólido o líquido se dispersa o disuelve perfectamente en agua (dispersión de MgO, solución de NH_3 , etc.), la mezcla se introduce continuamente en el reactor facilitando su difusión, por arrastre con vapor, en un eyector. La velocidad de introducción de la mezcla
10 y la dosificación del agente neutralizante se regulan mediante un control riguroso del pH de la solución de SO_4Fe que en ningún caso debe ser superior al 3,5.

 En el caso de ser un gas el agente neutralizante, como NH_3 , se puede introducir directamente sólo o diluido con gases inertes a
15 través del eyector de vapor, íntimamente mezclado con éste, en la solución de SO_4Fe .

Ejemplo N° 1.- A 45 m^3 de una solución de SO_4Fe , de 55 gr/li se le añaden a la temperatura ambiente 150 Kgr. de MgO se pasa la mezcla por un molino de bolas o molino coloidal y una vez bien molida se sube la
20 temperatura a $30-35^\circ\text{C}$. La suspensión verde-azulada se oxida a continuación pasando a su través una corriente de aire de $2 \text{ m}^3/\text{min}$. durante 5 a 8 horas con una agitación eficiente, después de lo cual habrá tomado un color pardo. A continuación se sube la temperatura a $70-80^\circ\text{C}$ y se comienza de nuevo una corriente de aire de $3-4 \text{ m}^3/\text{min}$. mien-
25 tras que simultáneamente se añade una suspensión de MgO de 60 gr/li. con una velocidad de alimentación de 15 kg/hora de MgO. Dicha suspensión se prepara por molienda de MgO con agua en la proporción indicada durante 4 a 5 horas en un molino de bolas. La alimentación de MgO se regula de forma que el pH de la solución del reactor oscile dentro de
30 los límites 2,5 - 3,5. Simultáneamente se va añadiendo solución de

284794



5 SO₄Fe de 200 gr/li. en cantidad suficiente para mantener la concentra-
ción de la solución del reactor en 50 gr/li. de SO₄Fe. Después de
80 - 90 horas se da por terminada la operación obteniéndose 2,2 a 2,7
ton. de pigmento de óxido de hierro amarillo, y una solución de SO₄Mg
que se utilizará en la siguiente operación y sucesivas hasta que al-
cance una concentración susceptible de cristalización, para la obten-
ción de sulfato de magnesio cristalizado. Con objeto de obtener SO₄Mg
exento de hierro en el último ciclo se prescindirá al final de la adi-
ción de SO₄Fe de forma que la concentración de SO₄Fe baje prácticamen-
te a cero.

10

El pigmento obtenido por este procedimiento tiene un excelente
color amarillo claro. Empastado con una resina gliceroftálica en la
proporción de 10 % de pigmento y 90% resina da unas películas cuyas
características cromáticas son

15

brillantez	28 - 26 %
λ dominante	579 mμ
pureza color	80 - 83 %

20

Estas características corresponden a las de un pigmento de óxido
de hierro sintético tipo amarillo limón. El poder cubriente igualmente
es bueno, oscilando entre 300 - 350 pies²/libra. La estructura de estos
óxidos determinada por análisis diferencial térmico es α-FeOOH gohe-
tita con algo de γ-FeOOH. En cuanto a la pureza química estos óxidos
tienen presentes cantidades de MgO que oscilan entre 0,1 y 0,15 % de
MgO y están exentos de CaO siempre que el MgO empleado no lo contenga.

25

Ejemplo N° 2.- En un reactor de 70 m³ se añaden 50 m³ de SO₄Fe de una
concentración de 50 gr/li. A continuación se añaden 111 Kg. de NH₃
bien en forma de solución acuosa o directamente amoníaco gaseoso, agi-
tando continuamente con un agitador mecánico o con aire. Seguidamente
se sube la temperatura a 30 - 35°C y se sigue pasando aire a una velo-

30

264794



5 cidad de 3 a 4 m³/min. durante 7 horas, después de las cuales la suspensión verdosa de hidróxido ferroso se habrá oxidado y tendrá un color amarillo pardo. A continuación se sube la temperatura a 70°C empleando como elemento de calefacción vapor vivo que se introduce en la solución mediante un eyector de vapor.

10 Mezclado con el vapor se introduce el amoníaco en solución o en forma de gas. La mezcla de vapor y amoníaco se dispersa así perfectamente en la solución, evitándose aumentar locales de pH que darían lugar a la formación de hidróxidos de hierro amorfos. Al mismo tiempo se introduce aire en la solución en cantidad del orden de 31 m³/minuto, como medio de oxidación y agitación. La velocidad de adición de amoníaco será de 0,25 kg/min. y se variará controladamente de forma que el pH de la suspensión oscile siempre dentro del intervalo 2,5 - 3,5. Simultáneamente y a intervalos regulares o de modo continuo se irá añadiendo una solución concentrada
15 de SO₄Fe para mantener la concentración de SO₄Fe en el reactor cercano a 50 gr/li. Al cabo de 120 horas de operación el volumen de la suspensión será de aproximadamente 70 m³ y se da por terminada la operación obteniéndose 2 - 2,5 ton. de pigmento de óxido de
20 hierro amarillos claros y 3 a 3,5 ton. de una solución de SO₄(NH₄)₂ de una concentración de 130 - 140 gr./li. SO₄(NH₄)₂.

25 Después de filtrar lavar y secar el pigmento la solución filtrada se recicla a una operación posterior y así sucesivamente, hasta que alcance una concentración que permita cristalizar el sulfato amoníaco económicamente, reciclándose siempre las aguas madres en operaciones posteriores después de separar el SO₄(NH₄)₂.

30 Igualmente que en el ejemplo anterior si interesa obtener SO₄(NH₄)₂ libre de hierro al final de cada operación se dejará de añadir SO₄Fe al reactor de forma que la concentración sea cero al final de la operación.

284794



El pigmento óxido de hierro hidratado obtenido según se indica en este ejemplo tiene un color amarillo claro. Empastado en la proporción de 10 % de pigmento con una resina gliceroftálica da películas opacas cuyas características cromáticas son:

5	Brillantez	27,2 %
	λ dominante	578,8 m μ
	pureza color	82,5 %
	Tamaño del grano del pigmento	0,2 m μ

10 El poder cubriente de este pigmento oscila entre 350 - 380 pies²/libra.

La estructura de los óxidos de hierro obtenidos por este método, determinada mediante análisis diferencial térmico es α -FeOOH gohetita con solo trazas de γ -FeOOH.

15 La pureza de los pigmentos obtenidos por este procedimiento es muy elevada detectándose elementos diferentes del hierro solamente en cantidades de trazas.

20 Los ejemplos descritos son casos particulares que sirven de explicación del procedimiento objeto de la presente patente sin que tengan, en ningún caso, carácter limitativo.

- N O T A -

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

30 1º.- Un procedimiento de obtención de sulfatos comerciales y α -FeOOH a partir de FeSO₄ residual, según el cual se somete la solución conjunta de FeSO₄ y del mismo sulfato que se ha de obtener



264794

5 cristalizado ($MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ u otro sulfato soluble) a oxidación con aire en presencia de núcleos de $Fe(OH)_2$ parcialmente oxidados mediante aire, con la utilización de un agente neutralizante mezclado con vapor distinto de la chatarra de hierro, y que dé lugar al correspondiente sulfato, como óxido o carbonato de magnesio etc., solución de NH_4OH , NH_3 gas, en conjunto óxidos, hidróxidos y carbonatos de los metales de los grupos 1º y 2º del Sistema Periódico, y además amoniaco, los cuales se dispersan en la solución de $FeSO_4$ por medio de un eyector de vapor.

10 2º.- Un procedimiento de obtención de pigmentos amarillos de óxido de hierro, $\alpha FeOOH$, según la reivindicación 1ª en el que la oxidación de la solución SO_4Fe que contiene también el sulfato correspondiente al agua madre se realiza a una temperatura comprendida entre 60-100°C y el pH de la solución se mantiene entre los límites 2,5-3,5, y en el que la adición de los diferentes agentes neutralizantes utilizados se realiza por medio de un eyector de vapor para que estos queden perfectamente dispersados en la solución de SO_4Fe , evitándose así la formación de óxidos hidratados de hierro amorfos, que dan mal color al pigmento y disminuyen su poder cubriente.

20 3º.- Un procedimiento de obtención de pigmentos amarillos de óxido de hierro hidratado $\alpha FeOOH$, según las reivindicaciones 1ª y 2ª en el que la dispersión en agua del agente neutralizante sólido se realiza en un molino de bolas u otro dispositivo eficaz de mezcla, como un molino coloidal, incorporándose esta dispersión o la solución o el gas directamente, en el caso de empleo de agentes neutralizantes líquidos o gaseosos, en el propio reactor, mediante una tobera eyectora de vapor.

30 4º.- Un procedimiento para la obtención de pigmentos de óxido de hierro amarillo, $\alpha FeOOH$, y de sulfatos comerciales, a partir de $FeSO_4$ residual, según las reivindicaciones 1ª, 2ª y 3ª, según el cual

264794



se reciclan las aguas madres de dichos sulfatos para preparar las
soluciones de FeSO_4 en cada operación y se separan los correspon-
dientes sulfatos solubles en forma cristalizada, lo que represen-
ta una recuperación total de la caparrosa obtenida como subproduc-
5 to en la fabricación de dióxido de titanio y de las soluciones re-
siduales de FeSO_4 y H_2SO_4 de esta misma fabricación, previamente
neutralizadas con MgO , MgCO_3 , NH_3 , etc., según el sulfato a obte-
ner y filtradas

10 5º.- Un procedimientos de obtención de sulfatos comerciales
y $\alpha\text{-FeOOH}$ a partir de FeSO_4 residual.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con
los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de nueve hojas, escritas a máquina por
una sola cara.

Madrid,

10 DE FEBRERO DE 1961

P. 4.

Ortiz

MCR *he*