

15 JUN. 1963



P.- 24.376
J. 4892.54

286249

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 20 de Marzo de 1963, con el nº 286.249

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CHEMETALS CORPORATION, entidad norteamericana establecida en 380 Madison Avenue, Nueva York, N.Y. Estados Unidos de América.

por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR HIERRO Y
AZUFRE DESDE LIQUIDO DE ATAQUE "

Esta invención se refiere a la recuperación de hierro y azufre desde soluciones industriales de desecho que contienen sulfato de hierro y ácido sulfúrico, las cuales se conocen comúnmente como líquidos de ataque.

5 Esta invención se refiere más especialmente, a un procedimiento para la recuperación comercial de productos de hierro y azufre, a partir de una pluralidad de pequeñas corrientes de líquido de ataque. Esta invención proporciona mejoras que hacen posible la neutralización del contenido en ácido del líquido de ataque y la concentración

10



y transporte de los componentes valiosos de pequeñas corrientes de líquido de ataque, hasta lugares en los que puede ser provechosamente recuperado el contenido en hierro y azufre desde un punto de vista comercial.

5. Los líquidos de ataque son efluentes industriales que resultan de la acción del ácido sulfúrico sobre materiales que contienen hierro. Son producidos por muchas industrias y se generan en cantidades totales grandes, en las industrias de pigmentos de titanio y del trabajo de metales. La industria de los pigmentos produce líquido de ataque como resultado de operaciones de digestión en las que se disuelven en ácido sulfúrico minerales que llevan hierro y titanio. Seguidamente, se precipita el titanio como pigmento de dióxido de titanio y se desecha como líquido de ataque la solución que lleva hierro. Las instalaciones para la producción de pigmentos necesitan, por lo general, grandes cantidades de ácido sulfúrico, compran frecuentemente azufre y fabrican su propio ácido y, generalmente, producen grandes cantidades de líquido de ataque en cada instalación para la producción de pigmento.

Por otra parte, el líquido de ataque producido por la industria del trabajo de metales, resulta, generalmente, del uso de ácido sulfúrico como solución limpiadora de las superficies de chapas de acero y de otros productos metálicos.

Las instalaciones para el trabajo de metales están generalmente muy dispersadas dentro de las zonas industriales, y las instalaciones individuales sólo necesitan frecuentemente pequeñas cantidades de ácido.



Por lo tanto, las instalaciones para el trabajado de metales reciben generalmente sus suministros de ácido en transportes en tanques desde las fábricas de ácido explotadas por compañías de productos químicos, y generalmente producen líquido de ataque en pequeñas corrientes en muchas localidades aisladas.

Así, los líquidos de ataque son soluciones de desecho que contienen ácido sulfúrico, sulfato de hierro y una gran variedad de impurezas solubles. Son altamente corrosivos para el equipo metálico, son voluminosos y difíciles de transportar y, generalmente, contienen azufre y hierro como únicos componentes valiosos. Sin embargo, el azufre y el hierro se emplean por la industria en cantidades muy grandes en forma de azufre elemental comercial y mineral de hierro, y se obtienen a partir de fuentes naturales, con gran calidad y bajo coste. Los productos de azufre y hierro procedentes del líquido de ataque deben ser recuperados, por lo tanto, con arreglo a especificaciones de calidad y a costes que sean competitivos con los de las diversas calidades de azufre comercial y mineral de hierro.

Los procesos con los que se ha intentado recuperar azufre y hierro a partir de líquido de ataque, han fracasado, generalmente, en cuanto a proporcionar un procedimiento que dé como resultado la recuperación de hierro y azufre suficientemente puros y a un coste competitivo con las calidades comerciales de azufre y mineral de hierro. Por lo tanto, los productos de hierro y azufre contenían impurezas procedentes del líquido de ataque y o bien eran de calidad inaceptable, o de calidad y va-



lor muy bajo, o de coste no competitivo. Generalmente
estos procedimientos han fracasado también para producir
productos de azufre y de hierro en cantidades suficiente
mente grandes para ser competitivos en precio con las ca
5 lidades comerciales de azufre y de mineral de hierro.

El procedimiento de la solicitud de paten
te española número 286.248 presentada el 20 de Marzo de
1963 proporciona medios para la neutralización del con
tenido en ácido de las soluciones de líquidos de ataque
10 de desecho con el contenido en hierro de minerales sul
furo transportables, y proporciona medios para la recu
peración separada del contenido en azufre, hierro e im
purezas de ambos materiales de alimentación. Por lo tan
to, el procedimiento proporciona medios para la evacua
15 ción simultánea de dos materiales industriales de dese
cho, y hace posible la producción de productos de azufre
y hierro puros y valiosos. El procedimiento proporciona
también medios para la purificación y recuperación del
contenido en azufre y hierro de los cristales de sulfato
20 de hierro, cuando se dispone de tales cristales a bajo
coste como tercer material de desecho impuro.

Las principales operaciones del procedi
miento arriba indicado, comprenden las siguientes opera
ciones unitarias:

25 (a) un procedimiento de tostación que eli
mina parte del contenido de azufre de los minerales sul
furo y hace que el contenido de sulfuro de hierro, por
reacción con hierro metálico del producto de calcinación
del tostador, sea reactivo con ácido sulfúrico para pro
30 ducir sulfato de hierro y H_2S gaseoso.



(b) un procedimiento de lixiviación, purificación y filtración, en el cual la ceniza activada (producto del tostador procedente de (a) se hace reaccionar con el contenido de ácido del líquido de ataque para producir una solución neutralizada de sulfato de hierro, H_2S gaseoso y un residuo que contiene los componentes insolubles de la alimentación mineral y las impurezas de la solución cuyas sales sulfuro son precipitadas por el H_2S gaseoso. La solución se filtra a la temperatura de máxima solubilidad del hierro, y el residuo y el H_2S se eliminan como productos del proceso.

(c) un procedimiento de evaporación y cristalización que elimina agua y las impurezas solubles del filtrado lixiviado procedente de (b) arriba indicado, y da como resultado la producción de sulfato de hierro monohidratado de gran pureza química, y soluciones de reciclado capaces de disolver más cristales de sulfato de hierro.

(d) un procedimiento de descomposición por tostación que empleando como combustible parte del H_2S gaseoso procedente de (b) arriba indicado, descompone térmicamente los cristales de (c) para producir como productos del proceso, óxido de hierro de extraordinaria pureza y gases de un contenido en SO_2 extraordinariamente elevado.

Cuando se emplean cristales de sulfato de hierro como tercer material de alimentación impuro para el proceso arriba indicado, se mezclan con soluciones de reciclado procedentes del sistema de cristalización del caso (c), y se recicla la suspensión hasta el sistema de



lixiviación y purificación del caso (b) arriba indicado.

La solución reciclada desde el sistema de cristalización hasta el sistema de lixiviación del proceso, se regula en cantidad para proporcionar un líquido de lixiviación neutro combinado, que disolverá todos los cristales solubles de sulfato de hierro del residuo insoluble, antes de la filtración de la suspensión de lixiviación y de la eliminación del sistema de las impurezas insolubles. El proceso de la solicitud de patente española citada proporciona, por lo tanto, medios para la recuperación de azufre de gran calidad y de productos de hierro de gran valor, a partir de sólidos impuros que contienen sulfato de hierro soluble, y consigue este objetivo sin aumento esencial en las necesidades de combustible para evaporar del sistema el agua añadida.

El proceso de esta solicitud de patente española arriba mencionada hace posible, por lo tanto, la producción de azufre y productos de hierro de gran calidad y valor mediante la combinación de varios materiales de desecho disponibles. Este proceso hace posible también la construcción y el funcionamiento de instalaciones de tratamiento de líquidos de ataque que sean atractivos desde el punto de vista comercial. Sin embargo, tales instalaciones deben ser construídas en lugares en los que se disponga de cantidades razonablemente grandes de líquido de ataque como efluentes industriales, y donde se pueden recoger, a un coste razonablemente bajo, minerales sulfuro y otros materiales de desecho que contienen azufre y hierro.

Las situaciones de las instalaciones en o

286249



cerca de la situación de los medios de producción de pigmento, satisface con frecuencia los requerimientos anotados arriba. Situaciones favorables adicionales para las instalaciones de líquidos de ataque, son los lugares cercanos a la situación de las instalaciones de fabricación de ácidos que suministran a la industria de trabajado de metales, y en sitios cercanos a las instalaciones para el trabajado de metales que producen corrientes razonablemente grandes de líquido de ataque. Independientemente del proceso que se proponga para ser utilizado, las instalaciones diseñadas para tratar pequeñas corrientes de líquidos de ataque en su lugar de origen, no pueden ser construidas ni pueden funcionar sobre una base comercial. Además, corrientemente no existen métodos y procedimientos para el transporte del líquido de ataque sobre una base comercial.

Esta invención proporciona un proceso que hace posible la neutralización a bajo coste del contenido de ácido, la evaporación del contenido de agua y la producción de un concentrado de los componentes valiosos del líquido de ataque. El proceso de la invención produce también un concentrado de líquido de ataque en forma de sólidos granulares secos, en una forma que puede ser transportada a bajo coste en tanques de acero, como carga de retorno para los transportes que distribuyen ácido a la fuente de producción del líquido de ataque.

El proceso de esta invención comprende la neutralización del contenido de ácido del líquido de ataque con cualquier sólido conveniente que contenga hierro soluble en ácido y del cual se disponga a bajo coste en



la fuente de producción del líquido de ataque. Como frecuentemente se producen corrientes pequeñas de líquido de ataque en las instalaciones para el trabajado de metales, generalmente se dispone a un coste muy bajo, en el origen del líquido de ataque, de materiales neutralizantes, tales como virutas y raspaduras, incrustaciones de molinos de rodillos, hollín de alto horno, finos de mineral de hierro, escorias de horno de refinación, etc. En este proceso puede emplearse cualquier agente neutralizante conveniente de bajo coste, sin que el agente de neutralización necesite ser completamente soluble en ácido ni capaz de neutralizar todo el contenido de ácido del líquido de ataque. Sin embargo, el material de neutralización debe estar en un estado de subdivisión razonablemente granular y debe estar razonablemente libre de gran-
15 dez terrones insolubles.

La suspensión procedente de la operación de neutralización será bombeada a la rueda distribuidora de un secador por pulverización, para que sea desintegrada y distribuída en los gases calientes procedentes de la
20 combustión de combustible con exceso de aire. El contenido en agua de la suspensión será vaporizado y descargado a la atmósfera con el gas de chimenea, mientras que los sólidos granulares y secos serán recogidos como producto con-
25 centrado del proceso.

Los concentrados arriba indicados serán cargados a los tanques de acero de transportes de ácido y de
vuelos a la instalación de tratamiento de líquido de ataque. Los concentrados serán puestos en suspensión con lí-
30 quido de reciclaje y bombeados a la operación de lixiviado

286249



para disolución, purificación, filtración etc, y para recuperar el azufre y el hierro por el procedimiento de la solicitud de patente española arriba mencionada.

5 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en E.U.A. el 20 de Marzo de 1962, bajo el nº 181.177, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- N O T A -

15

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

20 1.- Un procedimiento para recuperar hierro y azufre del líquido de ataque en una posición central procedente de una pluralidad de orígenes de líquido de ataque, que comprende neutralizar el contenido de ácido libre del líquido de ataque en su origen para formar una suspensión neutralizada, eliminar el agua de la suspensión
25 neutralizada en el origen del líquido de ataque para formar un concentrado de líquido de ataque y transportar el concentrado a una posición central para recuperación subsiguiente de hierro y azufre desde él.

30 2.- Un procedimiento para recuperar hierro y azufre desde líquido de ataque en una posición central

286249



procedente de una pluralidad de orígenes de líquido de ataque, que comprende neutralizar el contenido de ácido libre del líquido de ataque en su origen para formar una suspensión neutralizada, retirar el agua de la suspensión neutralizada en el origen del líquido de ataque para formar un concentrado sustancialmente seco, transportar el concentrado hasta una posición central y tratar el concentrado en la posición central para recuperar el hierro y el azufre contenidos en él.

5
10
15
20
3.- Un procedimiento para recuperar hierro y azufre desde líquido de ataque en una posición central procedente de una pluralidad de orígenes de líquido de ataque, que comprende neutralizar el contenido de ácido libre del líquido de ataque en una pluralidad de orígenes para formar una pluralidad de suspensiones de líquido de ataque neutralizadas, eliminar el agua de la suspensión neutralizada en la pluralidad de orígenes de líquido de ataque para formar una pluralidad de concentrados de líquido de ataque sustancialmente secos, transportar la pluralidad de concentrados a una posición central y recuperar el contenido de hierro y azufre desde los concentrados en la posición central.

25
30
4.- Un procedimiento para recuperar hierro y azufre desde líquido de ataque en una posición central procedente de una pluralidad de orígenes, en los cuales se produce el líquido de ataque y a los cuales unos portadores suministra ácido sulfúrico al origen, que se usa en la producción de líquido de ataque, que comprende neutralizar el contenido de ácido libre en el líquido de ataque en una pluralidad de orígenes para formar suspensiones neu



5
10

tralizadas, eliminar el agua de las suspensiones neutralizadas en la pluralidad de orígenes para formar concentrados de líquido de ataque sustancialmente secos, transportar los concentrados hasta una posición central en los portadores usados para transportar el ácido sulfúrico a la pluralidad de orígenes en los cuales se produce el líquido de ataque y tratar los concentrados de líquido de ataque procedentes de la pluralidad de orígenes en la posición central para recuperar de ellos el contenido de hierro y azufre.

15

5.- El procedimiento del punto 4 en el cual el líquido de ataque se neutraliza con materiales residuales industriales de poco valor que contienen hierro soluble.

6.- El procedimiento del punto 5 en el cual el agua se elimina de la suspensión neutralizada por secado por pulverización de la suspensión neutralizada.

7.- UN PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR HIERRO Y AZUFRE DESDE LIQUIDO DE ATAQUE.

20

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

Esta Memoria consta de once hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 15 JUN. 1963

P. A.

Ministro de Estado
República

286249

~~E.F.G.~~