

441,770

P.- 61.438

11 OCT. 1975

JR/SH/P.2829
Case No. 346/
347

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: CO1B

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de BRITISH TITAN LIMITED

entidad británica

establecida en Haverton Hill Road, Billingham,
Cleveland, Inglaterra.

por: "PROCEDIMIENTO PARA TRATAR UNA SOLUCION DE UNA SAL
O SALES METALICAS EN ACIDO SULFURICO ACUOSO"

1- DIC. 1976

2.10.75

CONCEDIDA

La presente invención se refiere a un procedimiento para tratar ácido sulfúrico acuoso que contiene sales metálicas disueltas.

5 Soluciones impuras en ácido sulfúrico acuoso que contiene particularmente sulfatos de hierro se producen en grandes cantidades en la industria del acero (como "líquido de decapado") y en la industria del dióxido de titanio, en el funcionamiento del llamado procedimiento "del sulfato".

10 En el último caso, la solución contiene también menores cantidades de otras sales metálicas, normalmente los sulfatos, derivadas de impurezas del material de partida para el procedimiento, p.ej. ilmenita o una escoria titanífera que contiene hierro producida por electrofusión de ilmenita. Son ejemplos de tales sales los sulfatos de aluminio y magnesio.

15 Es deseable que tales soluciones en ácido sulfúrico acuoso se traten para reducir su acidez y eliminar al menos la mayor parte de las sales disueltas, en forma de un sólido que se pueda emplear, por ejemplo como relleno de tierras y/o como material de partida o componente para otros procedimientos. Un objeto de la presente invención es proporcionar tal procedimiento.

20 Por tanto, la presente invención es un procedimiento para tratar una solución en ácido sulfúrico

acuoso de una sal o sales metálicas, que comprende las siguientes etapas:

- 5 (a) ajustar el valor del pH de la solución por adición de un compuesto de calcio, para precipitar selectivamente sulfato cálcico;
- (b) separar el sulfato cálcico precipitado y calcinarle, para formar sulfuro cálcico y/o óxido cálcico;
- 10 (c) ajustar el pH de las aguas madres de la anterior etapa (b), a un valor comprendido entre 7 y 9, por adición de un compuesto que contiene calcio, para precipitar compuestos metálicos sólidos de las aguas madres, y después de ello
- 15 (d) separar y/o calcinar los sólidos precipitados de la anterior etapa (c).

El ajuste del pH en la anterior etapa (a) se efectúa normalmente a un valor comprendido entre 1 y 5,5, y particularmente un valor comprendido entre 1 y 3, por ejemplo a aproximadamente pH 2. Esto se consigue preferiblemente por adición de óxido cálcico, sulfuro cálcico o carbonato cálcico. El óxido cálcico o sulfuro cálcico se pueden obtener por calcinación de sulfato cálcico previamente precipitado, que se ha calcinado a una tempera-

20

25

tura comprendida entre 700°C y 1350°C, y particularmente a una temperatura comprendida entre 1200°C y 1250°C, para formar óxido cálcico, o a una temperatura comprendida entre 700°C y 1150°C, particularmente comprendida entre 1000°C y 1100°C, para formar sulfuro cálcico. En este último caso se prefiere que el material calcinado contenga menos de aproximadamente 5% de sulfato cálcico tras la calcinación, pero su contenido de óxido cálcico no es crítico.

Desde luego, no es necesario que todo el sulfato cálcico producido en la etapa (a) se calcine a óxido cálcico o sulfuro cálcico. Algo de sulfato cálcico precipitado se puede utilizar en otros procedimientos, por ejemplo en la producción de yeso o cartón-yeso, y cuando se ha de hacer así es aconsejable ajustar las condiciones para precipitar el sulfato cálcico en la forma física concreta que sea más útil para el fin a que se destine. Alternativamente, algo del sulfato cálcico se puede calcinar con otros compuestos, por ejemplo con los silicatos apropiados, para producir cemento. Ambos procedimientos, es decir, la producción de yeso, cartón-yeso y cemento, son bien conocidos y han sido descritos con anterioridad en detalle.

Si se utiliza sulfuro cálcico en la etapa (a) se desprende sulfuro de hidrógeno, y se puede recupe-

rar y usar como combustible en la calcinación de sulfato cálcico, o se puede quemar con dióxido de azufre para formar azufre elemental. Además del H_2S desprendido, puede ser posible recuperar más H_2S del líquido por técnicas de separación usuales.

5

Como alternativa a las técnicas de calcinación más usuales para convertir sulfato cálcico en mezclas de sulfuro cálcico/óxido cálcico, se entiende que se puede electrolizar sulfato cálcico en un fundido de $NaCl$ calentado a aproximadamente $740^{\circ}C$ a $800^{\circ}C$, para producir una mezcla de sulfuro cálcico/óxido cálcico junto con dióxido de azufre. Tal procedimiento está descrito, por ejemplo, en REVUE. ROM CHEM (1967) 12 págs. 985-988. El producto de tal procedimiento se puede usar en la etapa (a) para precipitar sulfato cálcico. El dióxido de zufre del procedimiento se puede utilizar en una instalación de ácido sulfúrico.

10

15

El dióxido de azufre producido por la combustión de H_2S , por ejemplo cuando este último se usa como combustible en la calcinación de sulfato cálcico (junto con dióxido de zufre procedente de la conversión de sulfato cálcico a óxido cálcico), se puede utilizar también en la producción de ácido sulfúrico, o se puede quemar con H_2S para formar azufre elemental.

20

25

Tras la precipitación del sulfato cálcico

(y, si es necesario, eliminación de H_2S), el predipitado se separa de las aguas madres por decantación, por uso de una centrífuga o por filtración, y el sulfato cálcico se trata como se ha descrito antes. Incidentalmente, si el material se ha de calcinar a óxido cálcico, ello se consigue normalmente bajo condiciones reductoras, por ejemplo en un calcinador rotatorio o lecho fluidizado calentado por combustión de un combustible. Las condiciones reductoras pueden estar proporcionadas por los productos de combustión del combustible, y/o por un agente reductor añadido, tal como carbono. El sulfato cálcico, antes de la calcinación, está usualmente en forma del dihidrato $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

El pH de las aguas madres, tras eliminación del sulfato cálcico (y H_2S si es necesario) se ajusta a un valor comprendido entre 7 y 9. Esto se puede efectuar por adición de óxido cálcico, sulfuro cálcico, hidróxido cálcico, o por adición de los sólidos calcinados, que contienen calcio, de la etapa (d). Como se ha indicado anteriormente, el óxido, hidróxido o sulfuro cálcico se pueden obtener por calcinación de sulfato cálcico de la etapa (a), y la formación de sólidos calcinados adecuados que contienen calcio, de la etapa (d), se describe más adelante en la presente memoria descriptiva.

La desventaja de usar sulfuro cálcico en el

tratamiento de las aguas madres es que algunos de los metales precipitados de las aguas madres están en forma de sus sulfuros y/o hidróxidos, y estos son difíciles y/o desagradables de manipular, y se han de calcinar a una temperatura relativamente alta para dar un relleno de tierras inocuo y aceptable. Por tanto, se prefiere utilizar en la etapa (c) óxido cálcico y/o hidróxido cálcico, o sólidos calcinados que contienen calcio, ya que estos precipitan sulfato cálcico y los óxidos/hidróxidos (a diferencia de los sulfuros) de los otros metales, y tal mezcla puede requerir calcinación solo a una temperatura relativamente baja, para producir un sólido seco manipulable y aceptable. Se ha hallado que la calcinación a una temperatura comprendida entre aproximadamente 650°C y 750°C, preferiblemente bajo condiciones oxidantes, es muy adecuada si el contenido de sulfato cálcico ha de quedar sin cambiar.

El sulfato cálcico que se precipita con los sulfuros, óxidos y/o hidróxidos en la etapa (c) ayuda a proporcionar un producto más fácilmente filtrable.

Si se desea convertir todo el precipitado, incluyendo el sulfato cálcico, a los óxidos correspondientes, normalmente es necesario calcinar a una temperatura comprendida entre 1150°C y 1350°C, y preferiblemente a una temperatura comprendida entre 1200°C y 1250°C, y adecuadamente bajo condiciones reductoras, como se ha descrito antes. El dió

xido de azufre formado se puede utilizar, como antes, en la producción de ácido sulfúrico y/o en la producción de azufre.

5 El sólido final, relativamente inerte,
procedente de la calcinación del precipitado de las aguas
madres, se puede usar como relleno de tierras; en la pro-
ducción de cemento; o se puede usar, al menos en parte,
para neutralizar las aguas madres de la precipitación ini-
cial de sulfato cálcico, es decir, en la etapa (c). Des-
10 de luego, se prefiere utilizar material que se haya con-
vertido de forma sustancialmente completa a los óxidos me-
tálicos correspondientes por calcinación, para la neutra-
lización de las aguas madres para este fin.

15 El fin de la presente invención es conver-
tir una solución fuertemente ácida de sales metálicas (a
la que es extremadamente difícil dar uso) en un líquido
relativamente puro e inocuo que se puede descargar en
cualquier agua receptora sin dificultad, y un sólido re-
lativamente inerte que se puede usar como relleno de tie-
20 rras o que se puede utilizar como materia prima para otros
procedimientos. En particular, una combinación de las
tres posibilidades proporciona un método muy atractivo
de atacar un problema difícil.

25 Los siguientes ejemplos muestran realiza-
ciones de la presente invención.

Ejemplo 1

El valor del pH de una solución de sulfato
ferroso en ácido sulfúrico acuoso (que contiene también
menores cantidades de otros sulfatos metálicos disueltos),
5 obtenida como efluente del procedimiento "del sulfato" pa
ra la producción de dióxido de titanio, se ajustó a 2, y
se agitó la mezcla durante algún tiempo antes de dejar que
el precipitado (consistente principalmente en sulfato cálcico)
10 sedimentase. Este precipitado se separó por filtra
ción, se secó, se molió y se mezcló con aproximadamente
12% en peso de coque finamente dividido (0,55 a 1,14 mm).
Luego se suministró la mezcla a un lecho fluidizado de ma
terial inerte en partículas, que se calentó hasta y se man
tuvo a una temperatura de 1200°C.

15 Tras un periodo de aproximadamente 2 horas,
el 98,5% del sulfato cálcico se había convertido en óxido
cálcico que contenía menos de 0,5% de sulfuro cálcico.

El valor del pH de las aguas madres obteni
das tras separar por filtración el sulfato cálcico, como
20 se ha descrito antes, se ajustó a aproximadamente 8 por
adición de óxido cálcico derivado de la etapa anterior, y
se agitó la mezcla. Se formó un precipitado coloreado
que se dejó sedimentar antes de la recuperación por fil
tración. La mezcla de hidróxidos y óxidos metálicos y
25 sulfato cálcico obtenida por filtración se secó, molió,

mezcló con coque y trató en un lecho fluidizado calentado, como se ha descrito antes. La temperatura del lecho se mantuvo a 1250°C en todas partes, mediante los productos de combustión calientes procedentes de un quemador de petróleo. El producto era un sólido inerte seco, ligeramente coloreado, consistente en óxidos metálicos, que era muy adecuado para manipulación, p.ej. para vertido en tierra.

En ambas de las etapas anteriores, es decir, durante la calcinación del sulfato cálcico obtenido del primer ajuste de pH y de la mezcla procedente del segundo ajuste de pH, se desprendió dióxido de azufre del lecho fluidizado, y este se podría haber recuperado fácilmente y utilizado como material de alimentación para la producción de ácido sulfúrico.

Las aguas madres del segundo ajuste del valor del pH eran agua relativamente pura, y eran de calidad adecuada para descarga en aguas receptoras, sin efecto perjudicial.

Ejemplo 2

Se tomó una solución de sales metálicas en ácido sulfúrico acuoso, que contenía ácido sulfúrico, sulfato de hierro y otros sulfatos metálicos, incluyendo los de aluminio y magnesio, y similar en todos los respectos

al efluente de un procedimiento de sulfato para la producción de TiO_2 , y se le añadió una suspensión acuosa de sulfuro cálcico y óxido cálcico (proporción molar 1,5:0,5), hasta que el valor del pH era aproximadamente 1,5.

5 Se formó un precipitado blanco de sulfato cálcico que se separó por filtración, se lavó y se recuperó. Se desprendió vivamente sulfuro de hidrógeno, que también se recuperó. El precipitado se calcinó a aproximadamente $1075^{\circ}C$, como se describe en el Ejemplo 1, para
10 producir una mezcla de sulfuro cálcico y óxido cálcico adecuada para adición a más solución efluente. Algo del calor requerido para esta calcinación se obtuvo por combustión del sulfuro de hidrógeno recuperado.

 A las aguas madres (y lavados) que quedaron
15 tras la recuperación del sulfato cálcico se añadió una suspensión acuosa de sulfuro cálcico y óxido cálcico (en proporción molar 1,05:0,5) hasta que el valor del pH se elevó a 8,5. El sulfuro de hidrógeno se desprendió, recuperó y volvió a usar como se ha descrito antes. El precipitado era negro, pero tendió a hacerse más marrón por
20 reposo. El precipitado se separó por filtración, se lavó y se calcinó a $700^{\circ}C$ bajo condiciones de oxidación, para producir una mezcla relativamente inerte e inocua de sulfato cálcico y óxidos metálicos, adecuada, por ejemplo,
25 como relleno de tierras. El dióxido de azufre desprendi-

do durante la calcinación era adecuado para recirculación, por ejemplo a una instalación de ácido sulfúrico.

5 Las aguas madres (y lavados) eran un líquido relativamente puro, adecuado para descarga a cualesquiera aguas receptoras.

Ejemplo 3

10 El procedimiento descrito en el Ejemplo 2 se repitió hasta la formación de las aguas madres tras la precipitación de sulfato cálcico a pH 1,5 y la eliminación del sulfato cálcico (para calcinación).

15 El valor del pH de las aguas madres (y lavados) se ajustó a 8,5 por adición de una suspensión acuosa de cal, con agitación. Se formó un precipitado de color claro consistente en una mezcla de sulfato cálcico (como yeso) y los hidróxidos/óxidos de otros metales, tales como aluminio y magnesio, que se precipitan bajo esas condiciones. Solo era necesario calcinarle a aproximadamente 150°C para formar un sólido fácilmente manipulable
20 para desacerse de él. La calcinación a más altas temperaturas fue innecesaria, ya que no había sulfuros metálicos que descomponer.

25 El material secado era un sólido inocuo, relativamente inerte, adecuado como relleno de tierras, y las aguas madres eran un líquido acuoso relativamente

puro, a un valor de pH aproximadamente neutro, adecuado para descarga en cualquier agua receptora.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 12 de Octubre de 1974, bajo el número 44297/74 Provisional y el 16 de Noviembre de 1974 bajo el número 49700/74 Cognada, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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

1ª.- Procedimiento para tratar una solución de una sal o sales metálicas en ácido sulfúrico acuoso, que comprende las siguientes etapas: (a) ajustar el valor del pH de la solución por adición de un compuesto cálcico, para precipitar selectivamente sulfato cálcico; (b) sepa-

rar el sulfato cálcico precipitado y calcinarle para formar sulfuro cálcico y/o óxido cálcico; (c) ajustar el valor del pH de las aguas madres de la anterior etapa (b), a un valor comprendido entre 7 y 9, por adición de un compuesto que contiene calcio, para precipitar un(os) compuesto(s) sólido(s) que contiene(n) metal de las aguas madres; y después de ello (d) separar y/o calcinar los sólidos precipitados de la anterior etapa (c).

5
10
1ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el valor del pH en la etapa (a) anterior se ajusta a uno comprendido entre 1 y 5,5.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, donde el valor del pH se ajusta a uno comprendido entre 1 y 3.

15
4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el sulfato cálcico precipitado de la etapa (a) se calcina a una temperatura comprendida entre 700°C y 1350°C.

20
5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, donde el sulfato cálcico se calcina a una temperatura comprendida entre 1200°C y 1250°C.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, donde el sulfato cálcico se calcina a una temperatura comprendida entre 700°C y 1150°C.

25
7ª.- Procedimiento según cualquiera de las

reivindicaciones precedentes, donde el compuesto que contiene calcio de la etapa (c) es sulfuro cálcico, óxido cálcico, hidróxido cálcico, o el producto de la etapa (d).

5 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la etapa de calcinación en (d) es por calentamiento a una temperatura comprendida entre 650°C y 750°C.

10 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde los sólidos de la etapa (d) se calcinan bajo condiciones de oxidación.

10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, donde la etapa (d) de calcinación se efectúa a una temperatura comprendida entre 1150 °C y 1350°C, bajo condiciones reductoras.

15 11ª.- Procedimiento para tratar una solución de una sal o sales metálicas en ácido sulfúrico acuoso.

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

20

25

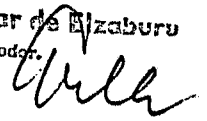
La presente Memoria consta de dieciseis
hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

11 OCT. 1975

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder.



4.10.75
JGM/.

- 16 -