

444030

Int Cl³ C09C124

Int. Cl.² C09C

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PIGMENTO A BASE DE OXIDO DE HIERRO QUE SE PRESENTA EN FORMA DE Fe_2O_3 ALFA", a favor de la firma belga SOCIETE DE PRAYON, residente en PRAYON, Commune de Forêt (Belgica)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención trata de un pigmento a base de óxido de hierro que se presenta en forma de Fe_2O_3 alfa.

5. Se conocen en la actualidad diversos pigmentos del mencionado tipo.

El pigmento de conformidad con la presente invención, se distingue de estos pigmentos conocidos esencialmente por el hecho de que se obtiene a partir de una materia prima distinta de la de los pigmentos conocidos.

10. Otra diferencia todavía más importante del pigmen-

to de la invención, respecto a los pigmentos conocidos del mismo tipo, es que el pigmento de la invención se prepara a partir de una materia prima que hasta hoy día no presentaba o presentaba muy poco valor comercial e industrial. Si

5. bien existe un procedimiento para transformar esta última materia prima en un producto que se puede utilizar en la metalurgia del hierro como mineral, parece ser que los gastos para su transformación en dicho producto difícilmente pueden ser cubiertos por las ventajas industriales que dimanen de su empleo como mineral de hierro, a causa de su escaso contenido de hierro. Por esta razón, no es fácil que dicho procedimiento llegue a aplicarse en escala industrial.

10. El pigmento de conformidad con la invención, se caracteriza porque está constituido por la parte insoluble en agua del producto obtenido por calcinación de residuos a base de sulfato de hierro básico y/o jarosita.

15. La invención también se refiere a un procedimiento muy ventajoso para preparar este pigmento, el cual permite, utilizando la misma materia prima, obtener de modo bastante sencillo el color del pigmento que se desee, al intervenir en la práctica solamente las condiciones de la calcinación.

20. De conformidad con la invención, este procedimiento concretamente consiste en calcinar, a una temperatura de 25. 600 a 800°C durante 2 a 240 minutos, residuos a base de sulfato de hierro básico y/o jarosita, de manera que se descomponga incompletamente estos sulfatos de hierro básicos y/o las jarositas, y mantener así en el producto calcinado un contenido de azufre combinado con el hierro mayor que el 0,6%.

y solubilizar los sulfatos de hierro no descompuestos junto con sulfatos solubles de otros metales, como sulfato de zinc, por medio de la lixiviación con agua del producto calcinado, siendo entonces eliminados estos compuestos.

5. A fin de hacer que el procedimiento sea rentable en el mayor grado posible y para limitar la cantidad de productos residuales, es conveniente que el líquido procedente de la mencionada lixiviación del producto calcinado, se lleve a un pH próximo a 3, a una temperatura de por lo menos 60°C y preferiblemente de 80°C al menos, mediante la adición de un álcali o amoníaco para eliminar el hierro que contiene por precipitación del mismo en forma de jarosita, siendo entonces el líquido destinado a la preparación de soluciones de sulfato de zinc empleadas en electrólisis, después de la separación del precipitado de hierro.
- 10.
- 15.

- Aparecerán otros detalles y particularidades de la invención en la siguiente descripción de las posibilidades para la obtención del producto de partida en el que se basa el pigmento de la invención, tratamiento de este producto inicial para obtener el pigmento en cuestión, incluyendo la influencia sobre las propiedades de los pigmentos que ejercen los diversos parámetros de este tratamiento con referencia a los gráficos anexos y, finalmente, algunos ejemplos concretos de la preparación del pigmento siguiendo el procedimiento particular de la presente invención.
- 20.
- 25.

El pigmento de la invención, a base de Fe_2O_3 alfa, contiene como producto esencial que le da color, la parte insoluble en agua obtenida después de calcinar residuos a base de sulfato de hierro básico y/o jarosita, que pueden

proceder sobre todo de la preparación de soluciones de sulfato de zinc, a partir de blenda calcinada, destinadas a la electrólisis para la extracción del zinc.

5. Aunque los pigmentos a base de Fe_2O_3 alfa sean conocidos desde hace tiempo, el hecho de que el pigmento de la invención contenga como colorante un producto de otra procedencia que los pigmentos clásicos a base de Fe_2O_3 , da a éste un carácter propio.

10. Para preparar el pigmento de conformidad con la invención a partir de las materias primas mencionadas, es decir, residuos a base de sulfato de hierro básico y/o la jarosita, tiene importancia poder controlar la temperatura de la calcinación en toda la masa de materias que se han de calcinar, a fin de dar al pigmento un color que sea constante en el mayor grado posible y además poder reproducir exactamente las mismas condiciones de calcinación a fin de que los pigmentos procedentes de dos calcinaciones distintas sean semejantes desde el punto de vista de su calidad y color,
- 15.

20. La invención pretende particularmente usar los residuos que contienen hierro, obtenidos cuando tiene lugar la preparación de soluciones de sulfato de zinc destinadas a la fabricación electrolítica del zinc.

25. Para preparar estas soluciones, se ataca la blenda calcinada con soluciones de zinc agotadas procedentes de la electrólisis, introduciendo la blenda calcinada en exceso respecto al ácido sulfúrico contenido en las soluciones agotadas. Es la operación llamada: ataque neutro.

Se separan seguidamente las soluciones de los residuos sólidos de ataque. Estas soluciones contienen sulfato

de zinc y se someten a un proceso de purificación especial antes de la electrolisis.

Las materias sólidas contienen zinc y practicamente todo el hierro y plomo.

5. Se vuelven a reducir a pulpa estas materias sólidas en una nueva cantidad de soluciones agotadas de la electrolisis y se añade ácido sulfúrico concentrado. Esta operación se denomina: ataque ácido. Se solubiliza el zinc restante y casi todo el hierro mediante este ataque ácido. Después se separa el residuo sólido de la solución ácida. Este residuo sólido contiene practicamente todo el plomo, toda la plata, gran cantidad de sílice y algo de hierro y zinc. Entonces se neutraliza la solución ácida en caliente y progresivamente con una nueva aportación de blanda calcinada.
10. Esta solución se lleva a un pH de 2 a 4, de manera que el hierro precipita en forma de sulfato de hierro básico. Si la solución contiene iones NH_4 , Na o K el precipitado está formado por jarosita $\text{A Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ donde A representa un álcali o amoníaco. Este precipitado es de color amarillo y microcristalino.
15. Finalmente, se separa de la solución este residuo de sulfato de hierro básico y/o jarosita y se lava, mientras la solución es reciclada cuando tiene lugar el citado ataque neutro.
20. Este residuo contiene, por consiguiente, además de la casi totalidad del hierro de los minerales calcinados, azufre como sulfato, álcali o amoníaco, así como zinc, cobre, plomo y manganeso procedente sobre todo del mineral calcinado utilizado en el momento de la precipitación del
- 25.

hierro y cuyo ataque no es completo.

Un análisis típico del residuo obtenido después de filtrar, es el siguiente:

- Humedad : 40 a 45%
5. Fe : 28 a 32% del material seco.
SO₄ : 30 a 40% del material seco.
Zn : 1 a 2 % del material seco.
Pb : 0,5 a 2,0% del material seco.
N amoniacal : 2 a 2,5% del material seco.

10.

Se describe un procedimiento de producción de este residuo especialmente en la patente austriaca 279.188 y en la patente americana 3.434.798.

15. Estos procedimientos conocidos proporcionan un residuo que contiene además de hierro, zinc, cobre, manganeso y plomo que se presentan en forma de compuestos no solubles en agua.

20. El zinc se presenta mayormente en forma de ferri-
to de zinc y por esto es también insoluble en los ácidos poco concentrados, aún en caliente.

25. La patente americana 1.834.960 describe un procedimiento para tratar este residuo mediante secado y posterior calcinación del producto seco a una temperatura de 500 a 600°C. Esta operación tiene la finalidad de descomponer los sulfatos básicos de hierro en Fe₂O₃ y SO₃ y sulfatar los compuestos insolubles de zinc, cobre y manganeso con el SO₃ formado. El procedimiento considera limitar la temperatura máxima del tratamiento a 650°C para que no se descompongan a su vez los sulfatos de zinc, etc. formados. Si el

contenido de sulfato del residuo es insuficiente para solubilizar el zinc, se prevé la adición de sulfato férrico a dicho residuo o el paso de un gas que contiene SO_2 por el horno de calcinación donde tiene lugar el tratamiento del residuo en cuestión.

5.

Seguidamente se lixivía el producto calcinado con agua. El barro formado se filtra y la torta se lava, escurre y seca, aplicándose a la metalurgia del plomo.

La solución que contiene zinc, cobre, cadmio y manganeso es oncaminaada hacia el mencionado ataque neutro.

10.

Se describe un procedimiento parecido en la solicitud de patente nº 22 08 092 depositada en la República Federal Alemana. En este procedimiento se seca y calcina el residuo a una temperatura de 600 a 680°C. El procedimiento

15.

prevé temperaturas de tratamiento en función de la presión parcial del oxígeno en el gas manipulado y la concentración de SO_2 para obtener la solubilización total del zinc y la completa insolubilización del hierro. Esta temperatura varía de acuerdo con estas concentraciones, y, sobre todo, en función del contenido de SO_2 .

20.

La temperatura es de 600°C cuando el contenido de SO_2 es bajo, es decir, inferior al 0,01% en volumen, mientras que se eleva a 670 - 680°C cuando el contenido de SO_2 es del 5 a 10%. Se trata de escoger la temperatura de calcinación y las presiones parciales de oxígeno y SO_2 de modo que se encuentre en la zona de estabilidad del $\text{Zn SO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ en el diagrama del sistema Zn - Fe - S - O - temperatura. A fin de obtener una efectiva sulfatación del zinc, el procedimiento dispone las condiciones de trabajo siguientes

25.

tes: contacto íntimo entre las partículas de ferrito de zinc y la fase $\text{Na Fe (SO}_4)_2 \text{Fe}_2 \text{O}_3$, contenido suficiente de SO_3 , contenido suficiente de álcali y un control exacto de las temperaturas cuando se trabaja en capa fluida. El procedi-

5. miento prevé el empleo de pirita y azufre como combustible. Se mezcla el producto calcinado con agua, después de calcinar, se filtra, lava, escurre y se seca la torta de filtración que se ha formado. El producto calcinado obtenido contiene el 67% de hierro y 0,15% de zinc. Dicho producto calcinado se puede utilizar en la metalurgia del hierro como mineral, mientras que la solución que contiene zinc y álcali es encaminada hacia el ataque neutro.
- 10.

- Se observa que este procedimiento apunta a la insolubilización casi completa del hierro por descomposición integral del sulfato de hierro y, al mismo tiempo, a la sulfatación total del zinc para conseguir su casi completa solubilización.
- 15.

- Con este fin, el procedimiento prevé la calcinación en unas condiciones tales que el sistema $\text{Zn SO}_4 + \text{Fe}_2 \text{O}_3$ es estable, y dispone que la calcinación dure el tiempo suficiente para conseguir la descomposición casi total del sulfato de hierro, como se desprende de los ejemplos prácticos apuntados al final de la descripción en esta solicitud de patente alemana.
- 20.

- Es prácticamente imposible en estas condiciones de trabajo, obtener un óxido de hierro que pueda convenir como pigmento.
- 25.

Este óxido presenta, efectivamente, un color en general negruzco.

En el procedimiento de conformidad con la invención, también se calcina de la manera que se ha definido, el residuo a base de sulfato de hierro básico y/o jarosita. Sin embargo, esta calcinación está dirigida de un modo completamente diferente con miras a la obtención de un producto que pueda convenir como pigmento.

A este respecto, es muy importante que la temperatura de calcinación verdadera, es decir, la que reina en los productos que se han de calcinar, esté perfectamente controlada en toda la masa del producto que va a ser calcinado. Efectivamente, una sobrecalentación local de la masa que se calcina trae como consecuencia la formación de un producto de color no deseado, como el color negruzco.

En el procedimiento de la invención se calcina a una temperatura comprendida entre 600 y 800°C, es decir, a temperaturas que podrían corresponder a las del procedimiento que sigue la citada solicitud de patente alemana.

Sin embargo, las condiciones de calcinación se eligen en función del matiz deseado y también de modo que la descomposición del sulfato de hierro y/o la jarosita contenida en el residuo sea incompleta, a fin de mantener en el producto calcinado una proporción de azufre combinado con el hierro que sea superior al 0,6%. Seguidamente se solubilizan en agua los sulfatos de hierro no descompuestos, así como otros sulfatos solubles, como sulfato de zinc, siendo entonces eliminados estos compuestos solubles, por ejemplo, por filtración y lavado.

Las condiciones de calcinación se regulan del modo que sigue para obtener un pigmento de calidad aceptable.

En las figuras 1 y 2 anexas se encuentran las líneas que limitan las zonas de estabilidad del sistema $Zn SO_4 + Fe_2 O_3$. Cuando se rebasa, para una fase gaseosa determinada, la temperatura representada por la línea que separa la zona de

5. estabilidad $Zn SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$ de la zona de estabilidad $Zn SO_4 + Fe_2 O_3$, se inicia la reacción de descomposición del sulfato férrico en SO_3 y $Fe_2 O_3$.

- Como la calcinación, de conformidad con la invención, tiene lugar en presencia de un importante exceso de oxígeno, las temperaturas de descomposición se hallan en la intersección de las paralelas al eje de las x que pasan por las ordenada $\log. PO_2 = -1$ a -2 . Se observa que la descomposición del sulfato de hierro empieza hacia los $770 T^\circ K$, o sea alrededor de los $500^\circ C$ dentro de una fase gaseosa muy pobre en SO_2 y a $700^\circ C$ en una atmósfera muy rica en SO_2 . Es preciso, por consiguiente, alcanzar temperaturas superiores a los $700^\circ C$ para obtener una velocidad de descomposición aceptable del sulfato de hierro en una atmósfera rica en SO_2 (5%). Contrariamente, tiene lugar esta descomposición a velocidades aceptables a partir de los $600^\circ C$ dentro de una fase gaseosa muy pobre en SO_2 . Como la reacción de descomposición es muy endotérmica, será sumamente difícil aumentar mucho la temperatura del producto que se descompone por encima de las temperaturas iniciales de descomposición, siendo cada vez mayor y más difícil de transmitir la cantidad de calorías necesarias. Así pues, mientras sea importante la cantidad de sulfato de hierro no descompuesto, la temperatura del material que se descompone dependerá de la proporción de SO_2 en la fase gaseosa.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Para obtener pigmentos de matiz rojo anaranjado, es preciso descomponer los sulfatos de hierro a temperaturas comprendidas entre 600 y 700°C. Es necesario, pues trabajar con una fase gaseosa relativamente pobre en SO_2 (por ejemplo del 0,1 al 1%).

5.

Para obtener pigmentos de matiz rojo, es preciso descomponer los sulfatos de hierro a una temperatura más elevada (por encima de los 700°C). Es necesario, para lograrlo, trabajar con fase gaseosa rica en SO_2 . La duración de las calcinaciones varía en razón inversa con la velocidad de descomposición, siendo ésta proporcional a la cantidad de calorías suministradas, y por consiguiente, a la diferencia de temperatura que existe entre la temperatura de los sulfatos en descomposición y la temperatura al principio de la descomposición.

10.

15.

Resumiendo, es necesario para obtener pigmentos de calidad aceptable, elegir una concentración de SO_2 dentro de la fase gaseosa en función del matiz buscado, calcinar a temperatura suficientemente alta para que se obtenga una descomposición de velocidad conveniente, y después parar la calcinación antes de que se haya alcanzado la descomposición total del sulfato férrico.

20.

25.

En la práctica, se calcina de manera que se obtenga una cantidad total de azufre como sulfato que oscile entre el 2,1 y 5%, en tanto que el azufre como sulfato correspondiente al zinc, cobre, plomo, sodio y potasio, es por ejemplo, de un 1,5% aproximadamente.

La elección de la temperatura de calcinación es, pues primordial para obtener el matiz deseado.

Hay que hacer constar que las temperaturas de calcinación que se han considerado anteriormente, son las que reinan en la propia masa que se calcina, suponiendo que se haya conseguido que sea homogénea mediante una agitación.

5. La invención propone, en efecto, un procedimiento de calcinación en el transcurso del cual se puede controlar la temperatura de calcinación a escala industrial, entre límites aceptables para la producción del pigmento.

10. La invención consiste concretamente en escoger la temperatura de descomposición en función del matiz del pigmento fabricado que se desee y adaptar el contenido de SO_2 en la atmósfera de calcinación a esta temperatura de descomposición.

15. Además se procura no descomponer todos los sulfatos de hierro básicos y/o la jarosita, manteniendo un contenido de azufre combinado con hierro superior al 0,6% en el producto calcinado.

20. Hay que hacer constar también que es imposible utilizar pirita o carbón como combustible cuando se calienta directamente, al pretender obtener un pigmento, como en el caso del procedimiento de esta invención, estos dos combustibles contaminarían con sus residuos el producto calcinado. En cambio, pueden convenir a la perfección el azufre, hidrógeno sulfurado, así como el gas natural y los hidrocarburos líquidos y gaseosos que no dejen residuos de combustión.

25. Se puede calcinar el residuo por calentamiento indirecto, introduciéndolo en un cilindro de acero refractario que gira alrededor de su eje y que es calentado exteriormente. El calentamiento indirecto tiene la gran ventaja de se-

parar automáticamente, a partir de los gases de combustión, los gases procedentes de la descomposición del sulfato y que son el SO_2 , SO_3 y oxígeno. Esto favorece la recuperación del SO_2 y del ácido sulfúrico contenidos en estos gases de des-

5. composición, junto con la recuperación de las calorías contenidas en los gases de la combustión. Además dicho sistema de calentamiento permite regular con mucho sensibilidad la proporción de SO_2 y O_2 de la fase gaseosa al actuar sobre la intensidad de barrido que efectúa en el interior de un
10. cilindro el aire o un gas que contenga SO_2 , oxígeno y nitrógeno. Es fácil efectuar la calcinación, por ejemplo, en atmósfera muy rica en SO_2 y O_2 para obtener un pigmento rojo.

Otro medio adecuado de calcinar es por calentamiento directo del residuo secado, dispuesto en capa fina, por ejemplo en un tapiz transportador, dentro de un hornotúnel o sobre platinas dispuestas en carrillos que atraviesen dicho horno. En este tipo de calentamiento, el calor transmitido por radiación y después por conducción, penetra muy lentamente en la capa fina, mientras que los gases de descomposición difunden en sentido opuesto. El residuo que se ha de calcinar está constantemente sumergido dentro de un gas rico en SO_2 y O_2 y se descompone, por consiguiente, a temperatura elevada.

- 15.
20. Puede mejorarse este tipo de calcinación empleando residuos secos y granulados, siendo más rápida la penetración del calor en las capas y más alta la capacidad de tratamiento por m^2 de superficie.
- 25.

También se puede calcinar el producto por calentamiento directo a contracorriente en hornos tubulares cons-

titulados por un cilindro que gira alrededor de su eje o en un horno con niveles y rastrillos. Estos hornos que son clásicos, tienen el inconveniente de producir polvaredas que son arrastradas con los gases de combustión y que deben reciclarse. Es posible disminuir el arrastre de los polvos mediante una aglomeración previa del residuo que se ha de calcinar.

- 5.
- Sin embargo, es difícil encontrar un coadyuvante para la aglomeración que no perjudique el matiz del pigmento y, en cambio, no es muy eficaz la aglomeración sin coadyuvante.
- 10.
- Se trata, pues de dar dimensiones al horno de modo que se disminuya el arrastre en forma de polvaredas, del producto que se va a calcinar, disminuyendo la velocidad de las corrientes de los gases en el horno y eliminando aletas, perfiles angulares, etc., en el caso de un horno cilíndrico, que sirven para remover el producto que se ha de calentar y que producen las polvaredas. Las dimensiones del horno se escogen preferiblemente de manera que la velocidad de los gases sea inferior a 5 m/seg.
- 15.

- Finalmente también es posible para llevar a cabo la calcinación, emplear una capa fluida o asimismo calentar en suspensión gaseosa. Como la jarosita seca es muy fina, será imposible guardarla en capa fluida cuando se desean introducir todas las calorías con los gases de combustión y este tratamiento corresponderá más bien a un calentamiento en suspensión que en capa fluida.
- 20.
- 25.

De conformidad con la invención, se puede mezclar el residuo en estado seco con azufre triturado o también granularlo con azufre fundido. La utilización de azufre ofrece importantes ventajas, sobre todo en la calcinación

por calentamiento indirecto y en la calcinación en capa fina. El azufre hierve, efectivamente, a 445°C. Destila y, en su mayor parte, pues cuando el sulfato de hierro básico tiene una tensión de disociación perceptible. Este azufre reacciona, por lo menos en parte, con el oxígeno del sulfato, quemándose el resto en la atmósfera del horno. De ahí que intervenga eficazmente para proporcionar, total o parcialmente, las calorías necesarias para la descomposición del sulfato de hierro básico.

- 5.
10. Si se emplea un horno de calcinación de calentamiento indirecto, la adición de azufre a los residuos que se van a calcinar permitirá disminuir la cantidad de calorías que hay que proporcionar a través de la pared del horno. En el caso de la calcinación en capa fina, la penetración de calorías en la misma se verá muy favorecida por la reacción del azufre con el oxígeno que difunde a través de la capa y el oxígeno de los sulfatos.
- 15.

20. En el caso de los hornos de calefacción directa, tubulares o de placas, el azufre actúa como eficaz combustible desde el punto de vista de la transmisión de calorías al producto que se va a calcinar. En los aparatos de capa fluida el azufre, sobre todo si ha servido para granular el residuo seco, permite inyectar calorías en la capa fluida y mantener allí el residuo que se ha de calcinar durante un tiempo determinado, antes de que sea reducido a polvo y
25. arrastrado en forma de polvarodas con el gas de la combustión. El azufre, por consiguiente, facilita la calcinación suministrando calorías directamente en las cercanías del producto que se ha de calcinar.

Como el azufre introducido en la calcinación con-

sume oxígeno para formar SO_2 , procede limitar la cantidad de este azufre introducido, hay que evitar, por ejemplo, la introducción de una cantidad de azufre superior al 100% del contenido de azufre que se halla como sulfato en el residuo.

5. También se ha de tener en cuenta la proporción de oxígeno en la fase gaseosa, así hay que reducir la cantidad de azufre introducido en una fase gaseosa pobre en oxígeno.

- Por otra parte, también se puede introducir sulfato ferroso en el residuo de sulfato de hierro básico o de jarosita que se ha de calcinar. El hierro del sulfato ferroso se oxida durante la calcinación y permite obtener un pigmento muy aceptable con el producto calcinado.
- 10.

- En el procedimiento de conformidad con la invención, se puede considerar la calcinación de residuos de sulfato de hierro básico y/o jarosita con o sin la adición de azufre o sulfato ferroso, con la condición de realizar la calcinación de manera que quede una parte del azufre como sulfato combinado con hierro sin descomponer.
- 15.

- Se solubiliza este sulfato de hierro no descompuesto mediante lixiviación del producto calcinado, junto con sulfato de zinc y otros compuestos solubles. En general, se obtiene una solución coloreada que contiene, por ejemplo, 10 g de zinc y de 5 a 15 g de hierro y que presenta una reacción muy ácida. Esta solución que contiene del 2 al 10% del hierro empleado, se puede tratar con un álcali en caliente, de modo que el pH pase a 3 aproximadamente. Esto permite precipitar nuevamente dicho hierro en forma de jarosita, quedando en la solución el zinc, cobre y manganeso. Se separa de la solución este precipitado de hierro en forma de
- 20.
 - 25.

jarosita, siendo destinada esta última a la preparación de soluciones de sulfato de zinc para electrólisis.

Los ejemplos concretos de calcinación que se dan seguidamente, permiten ilustrar más las características esenciales del procedimiento de conformidad con la invención.

5.

EJEMPLO 1

El residuo que se va a calcinar contiene 28% de hierro, 12% de azufre, 1,5% de zinc y 0,2% de manganeso. Se calcina este residuo a una temperatura de unos 750°C en atmósfera que contiene el 10% de SO₂ y 25% de oxígeno (% en volumen) durante 30 aproximadamente. El producto calcinado contiene alrededor del 52% de hierro, 3% de azufre como sulfato, 2,8% de zinc, 0,2% de cobre, 0,5% de plomo y 0,38% de manganeso. Su contenido de hierro soluble en agua es del 1,8%. Su contenido de azufre combinado con hierro es, por consiguiente, del orden del 1,3%.

10.

15.

20.

25.

Se vuelve a reducir a pulpa, en frío y con agua, el residuo así calcinado, a razón de 500 Kg de sólido por m³ de agua y se agita durante 1 hora. Se filtra el barro obtenido de esta manera y se lava la torta que queda retenida en el filtro. Esta torta contiene un 40% de humedad, 60% de hierro, 0,5% de zinc, 0,1% de cobre y 0,1% de manganeso, estando calculado el porcentaje de estos metales en material seco de la torta. Secado a 100°C y triturado da un pigmento de matiz rojo.

EJEMPLO 2

Se calcina a 650°C el mismo residuo utilizado en el ejemplo 1, en atmósfera que contiene 0,5% de SO₂ y 10% de oxígeno, durante 120 minutos.

El producto calcinado es pulverulento y contiene aproximadamente un 50% de hierro, 4% de azufre como sulfato, y 2,6% de zinc. La proporción de azufre combinado con hierro no descompuesto es del 2,5%. El producto calcinado se vuelve

5. a reducir a pulpa en frío en las mismas proporciones que en el ejemplo 1 y da un residuo seco de la misma composición pero de matiz naranja. El líquido de repulpación contiene aproximadamente 13 g de zinc por litro y 16 g de hierro por litro, así como 19 g por litro de azufre como sulfato.
10. Se ajusta el pH de esta solución a 3 mediante la adición de NH_3 para precipitar el hierro disuelto y, después de filtrar, la solución que contiene 13 g de zinc por litro y 1 g de hierro por litro, se destina a la preparación de soluciones electrolíticas para la producción de zinc.

15. EJEMPLO 3

El residuo empleado da el mismo análisis que en el ejemplo 1 y, una vez secado y granulado, se calcina a 750°C en capa fina de 30 mm durante 4 horas. La atmósfera gaseosa del horno contiene un 0,5% de SO_2 y 10% de oxígeno.

20. El residuo se encuentra sumergido en una atmósfera muy rica en oxígeno y SO_2 , gracias al desprendimiento de SO_2 y oxígeno que tiene lugar en el transcurso de su calcinación. Este residuo contiene, después de calcinar, un 50% de hierro, 5% de azufre al estado de sulfato y 2,5% de zinc. Se
25. obtiene un pigmento de matiz rojo, después de lixiviar con agua, filtrar, lavar y triturar.

EJEMPLO 4

El mismo tipo de residuo del ejemplo precedente se mezcla, estando seco, con un 10% de azufre amarillo tri-

5. turado y se calcina a una temperatura de 700°C, mediante calentamiento indirecto, en un horno cilíndrico de acero refractario durante 30 minutos. Se observa que el pigmento obtenido es de color rojo. La cantidad de azufre como sulfato es del 3%.

EJEMPLO 5

10. Se granula en caliente el mismo residuo utilizado en los ejemplos precedentes con un 12% de azufre y seguidamente se alimenta con el mismo un horno de capa fluida. Esta capa fluida está constituida por pirita calcinada en partículas y se calienta con los gases de la combustión de gas natural que mantienen la capa fluida a una temperatura próxima a 650°C. Los gránulos del residuo que se ha de calcinar entran en la capa fluida y se descomponen a medida que
15. el azufre desaparece por evaporación y combustión, hasta formar un polvo fino que se calcina en suspensión a 800°C aproximadamente durante unos 2 minutos, antes de ser separado en un dispositivo de ciclón y/o caldera de recuperación. El producto calcinado contiene alrededor del 3% de azufre
20. como sulfato y es de matiz rojo.

En los distintos ejemplos se expresa la composición de las atmósferas gaseosas en tantos por ciento de volumen de oxígeno y volumen de SO_2 , cuando de hecho, una parte del oxígeno se combina con SO_2 en forma de SO_3 .

25. La invención, por supuesto, no se limita a las formas de realización descritas y se pueden considerar diversas variantes sin salir del plan de esta patente.

Así, la invención se puede aplicar también a los residuos de sulfato de hierro básico y/o jarosita proceden-

tes de otras fuentes que la mencionada anteriormente.

= . =

REIVINDICACIONES

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente holandesa nº 75.00055 del 3 de Enero de 1975.

10. 1.- Procedimiento para la preparación de un pigmento a base de óxido de hierro que se presenta en forma de $Fe_2 O_3$ alfa, caracterizado porque se calcinan residuos a base de sulfato de hierro básico y/o jarosita, a una temperatura de 600 a 800°C durante 2 a 240 minutos, de manera que se descompongan incompletamente estos sulfatos básicos de hierro y/o la jarosita y alcanzar así en el producto calcinado, un contenido de azufre combinado con el hierro mayor que el 0,6%, y que se solubilicen, mediante una lixiviación del producto calcinado, los sulfatos de hierro no descompuestos, junto con otros metales sulfatados solubles como el sulfato de zinc, y separándose entonces estos compuestos solubles en agua aplicando los métodos adecuados.

15. 2.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se regula la temperatura de descomposición del sulfato de hierro básico y/o la jarosita, cuando tiene lugar la mencionada calcinación, en función del grado de tinción deseado haciendo variar el contenido de SO_2 de la atmósfera donde se lleva a cabo la calcinación.

20. 3.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque en una forma de su realización se calcina, a fin de obtener un pigmento rojizo, a una

temperatura superior a 700°C en atmósfera que contiene un 4% por lo menos de $S O_2$ y durante un tiempo que oscila entre 2 y 240 minutos, correspondiendo los tiempos más cortos a las temperaturas más elevadas.

5. 4.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque en otra forma de su realización, se calcina, a fin de obtener un pigmento anaranjado, a una temperatura inferior a 700°C en atmósfera que contiene menos de un 4% de $S O_2$.
10. 5.- Procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el líquido procedente de la citada lixiviación del producto calcinado, es ajustado a una temperatura de 60°C por lo menos, hasta un pH del orden de 3 con un álcali o amoníaco para eliminar por precipitación a partir de este líquido, el hierro allí contenido en forma de jarosita, siendo entonces dicho líquido destinado a la preparación de soluciones de sulfato de zinc empleadas en la electrólisis.
15. 6.- Procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se efectúa la calcinación calentando indirectamente, ajustándose la atmósfera que se halla en contacto con el producto que se ha de calcinar mediante la admisión regulada de aire o gas que contengan $S O_2$, O_2 y N_2 .
20. 7.- Procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se efectúa la calcinación calentando directamente, estando dispuesto el producto que se ha de calcinar en capas de 5 a 50 mm.

- 8.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque se efectúa el calentamiento directo mediante la combustión de hidrocarburos, azufre y/o $H_2 S$.
5. 9.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 8, caracterizado porque se realiza una corriente de gases calientes a una velocidad inferior a 5 m/segundo, estando en contacto con los productos que se han de calcinar.
10. 10.- Procedimiento de conformidad con una u otra de las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado porque se calienta directamente en un horno que tiene forma cilíndrica de pared interior lisa, girando este cilindro alrededor de un eje principal.
15. 11.- Procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se calcina en un horno con capa fluida.
20. 12.- Procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se adiciona sulfato ferroso al sulfato de hierro básico y/o a la jarosita que se ha de calcinar.
25. 13.- Procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque se añade azufre al sulfato de hierro básico y/o a la jarosita que se ha de calcinar.
- 14.- Procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el producto que se ha de calcinar se encuentra aglomerado en partículas.
- 15.- Procedimiento de conformidad con una cualquiera

- ra de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque en su realización se calcinan como materia prima residuos a base de sulfato de hierro básico y/o la jarosita procedente de la preparación de soluciones de sulfato de zinc a partir de la blenda calcinada y destinada a la electrólisis para la extracción del zinc.
- 5.

16.- Procedimiento para la preparación de un pigmento a base de óxido de hierro que se presenta en forma de $Fe_2 O_3$ alfa.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras y acompañadas de los dibujos reglamentarios.

Madrid, a

2 ENE. 1976

P.a.

p. p.

JAIMÉ NEFFA

ENCARGADO L. MORAN

mpc.

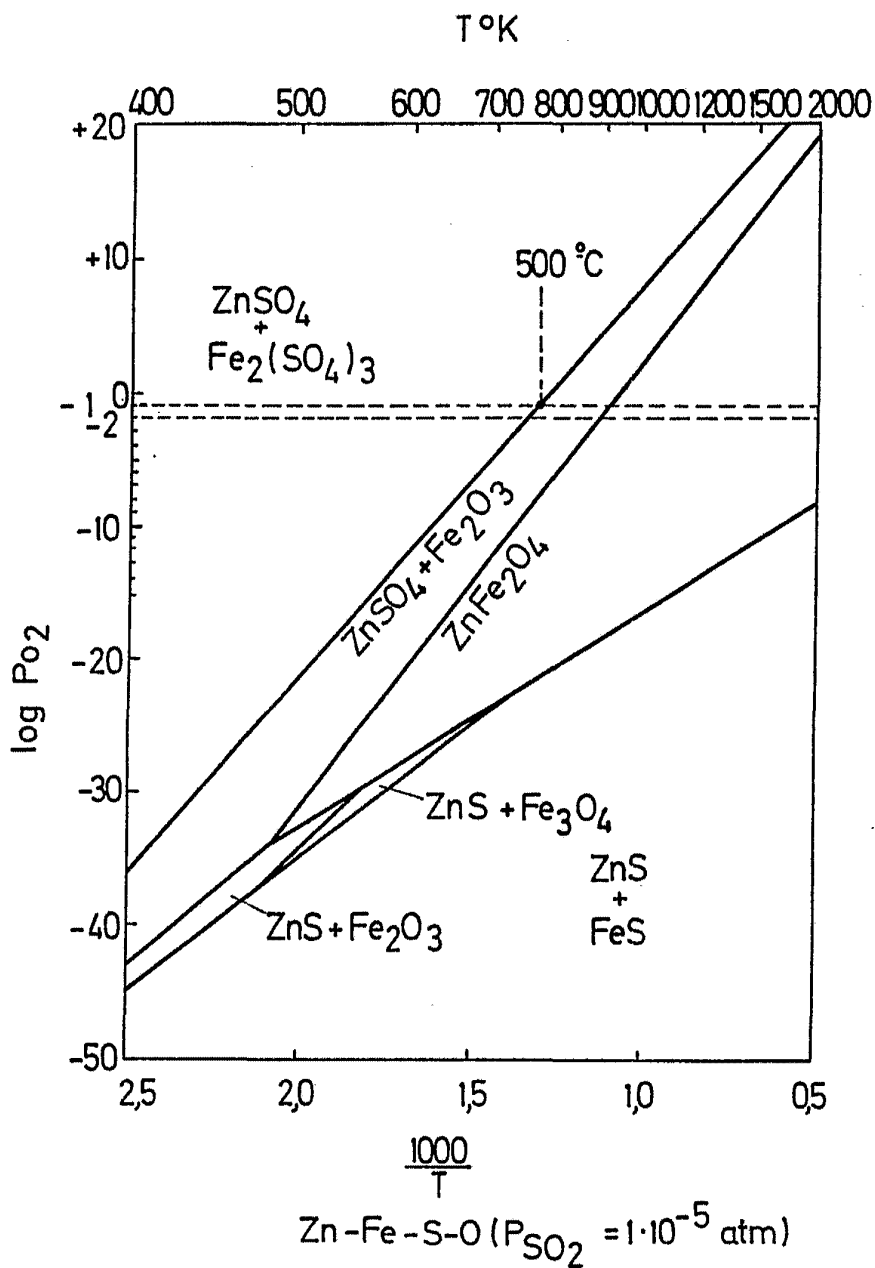
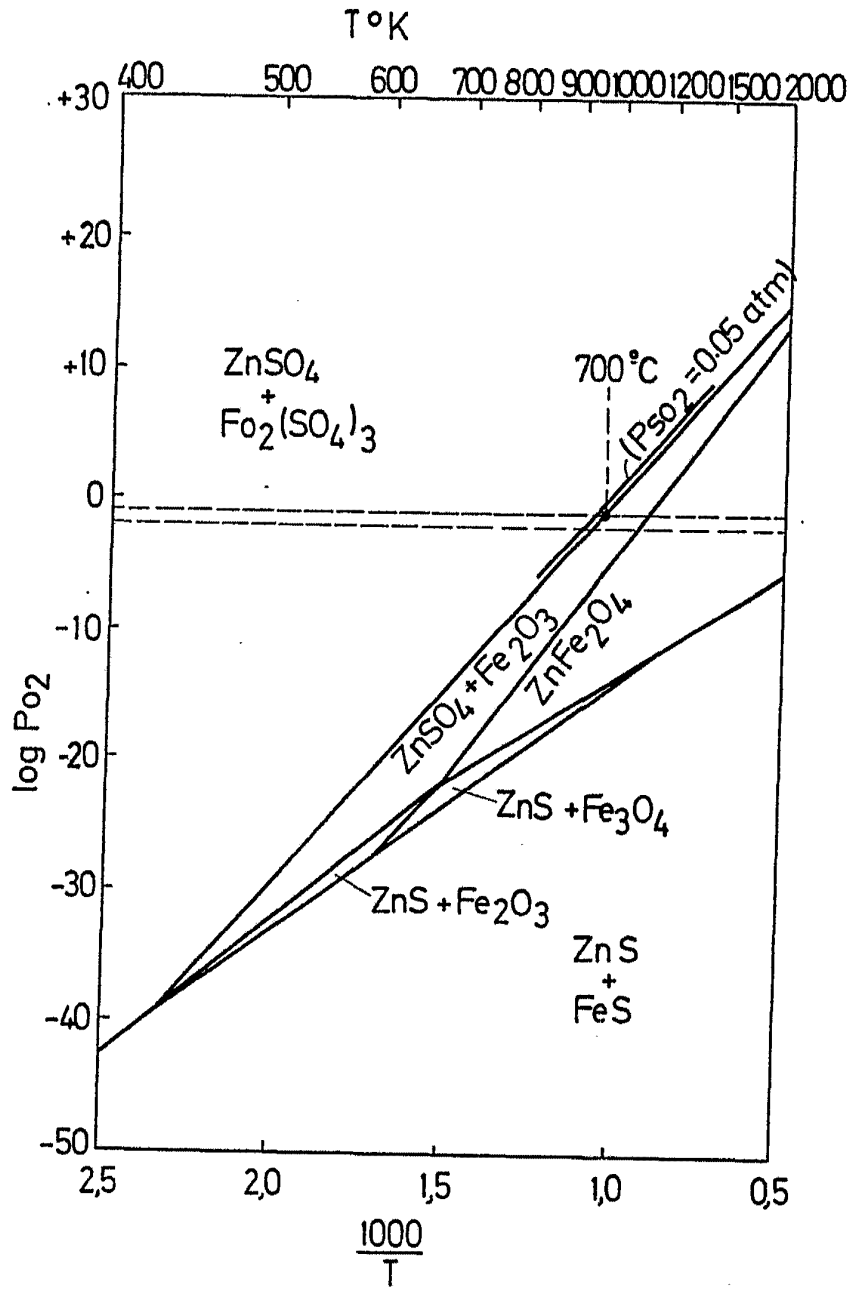


FIG.1

Madrid, a
p. a.

2 ENE 1978

JAMES ICEBN



Zn-Fe-S-O ($P_{SO_2} = 0.1 \text{ atm}$)

FIG. 2

Madrid, a 2 ENE. 1978
p.a.

J. M. E. N.
[Signature]