



ESPAÑA

447898

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	447.848	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	12-5-1976	

P.- 63.022

CMB:G140

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
PC. 1584	14-5-75	Australia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B22F C09C	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA CALCINAR SULFATOS FERRICOS BASICOS"

(71) SOLICITANTE (S)

MONASH UNIVERSITY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Clayton, Victoria, Australia

(72) INVENTOR (ES)

Dr. Frank Lawson

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

TGG.

1 La presente invención se refiere a la calcinación de sulfatos férricos básicos tales como jarosita.

5 Cuando los sulfatos férricos básicos se calcinan se descomponen produciendo Fe_2O_3 (hematites). Sin embargo, se ha hallado que si la calcinación se efectúa por un procedimiento en una etapa, se forma una niebla ácida extremadamente corrosiva que contiene ácido sulfúrico y ácido sulfuroso.

10 La presente invención proporciona un procedimiento para calcinar sulfatos férricos básicos, en el que se puede evitar la formación de la niebla ácida.

15 En un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento en dos etapas para calcinar sulfatos férricos básicos, en el que el sulfato férrico básico se deshidrata por calentamiento en un nivel de temperatura relativamente bajo, y luego se descompone el producto deshidratado por calentamiento en un nivel de temperatura relativamente alto, para producir hematites y SO_3 .

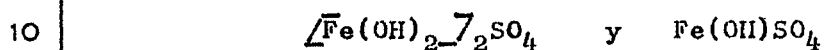
20 La etapa de deshidratación se efectúa preferiblemente en el intervalo de temperaturas de 250 a 600°C, más preferiblemente de 500 a 550°C, durante un tiempo suficiente para arrastrar todo el agua contenida como hidróxido en el sulfato férrico básico.

25 La etapa de descomposición se efectúa preferiblemente a temperaturas mayores que 600°C, tal como en el intervalo de temperaturas de 600 - 1000°C, para producir hematites y SO_3 .

30 La hematites producida por el procedimiento de la presente invención tiene una variedad de usos, por ejemplo se puede usar como pigmento, o se puede reducir a

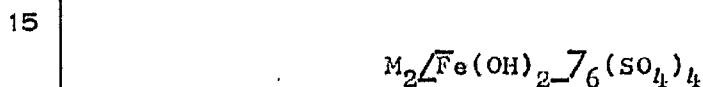
1 hierro metálico. Además, la hematites producida por el pro-
cedimiento de la presente invención es de tamaño de partícu-
la uniforme y, dependiendo del modo de preparación del sul-
fato férrico básico, puede ser muy pura, aunque este últi-
5 mo se haya precipitado de una solución que contenga iones
solubles tales como manganeso y vanadio.

Son sulfatos férricos básicos típicos, útiles
en el procedimiento de la presente invención:



aunque se prefiere el uso de jarosita.

La jarosita se puede representar por la si-
guiente fórmula general:



donde M representa un ión hidrógeno, un ión amonio, un ión
metal alcalino o cualquier otro catión monovalente. Prefe-
20 riblemente, M representa H, NH_4 , K ó Na. Se ha de observar
que la jarosita está sujeta a variación estequiométrica, y
algunas formas de la misma pueden no caer estrictamente den-
tro de la fórmula general antes dada. Sin embargo, la presen-
te invención es aplicable a todas las formas de jarosita,
25 caigan o no estrictamente dentro de la anterior fórmula ge-
neral.

Aunque en las anteriores fórmulas no se mues-
tra "agua de cristalización o asociación", la presencia o
ausencia de tal agua no implica diferencia en el procedimien-
30 to de la presente invención. Tal agua, si está presente, se

1 desprende durante la etapa de deshidratación del procedimiento de la presente invención.

Para mayor conveniencia, la presente invención se describirá en lo sucesivo con referencia a la jarosita, pero se ha de entender que la invención es aplicable a los sulfatos férricos básicos en general.

En el procedimiento de la presente invención, la calcinación se puede efectuar convenientemente aumentando gradualmente la temperatura, para expulsar en primer lugar el contenido de agua de la jarosita y producir un producto intermedio deshidratado. Usualmente, el agua expulsada en la primera etapa contiene algo de óxidos de azufre, pero no lo suficiente para producir una niebla ácida correctiva. Aunque no se desea estar limitados por cualquier teoría, se cree que el producto intermedio deshidratado es un compuesto de Fe_2O_3 y SO_3 .

Una vez completada la primera etapa se continúa preferiblemente el aumento gradual de la temperatura, y el compuesto intermedio deshidratado se descompone en la segunda etapa, a hematites y SO_3 (y sus productos de disociación oxígeno y dióxido de azufre).

Se prefiere que las etapas primera y segunda se efectúen por separado, para evitar la mezcla del agua desprendida en la primera etapa y el SO_3 desprendido en la segunda etapa, lo que produciría una niebla ácida corrosiva. En una realización alternativa, el procedimiento de la presente invención se puede efectuar poniendo jarosita en una primera unidad, mantenida a baja temperatura, para formar el compuesto intermedio deshidratado, y poniendo luego el compuesto intermedio deshidratado caliente en una segunda

1 unidad, mantenida a una temperatura alta, para causar la descomposición del compuesto intermedio deshidratado.

Así, el agua y el SO_2 se expulsan por separado, y se impide la formación de una niebla ácida corrosiva.

5 El SO_3 producido por el procedimiento de la presente invención se vuelve a convertir preferiblemente en ácido sulfúrico, para recirculación u otra aplicación industrial.

10 Como se ha indicado antes, la hematites producida por el procedimiento de la presente invención se puede usar como pigmento. Para producir un pigmento de hematites roja, el calentamiento de segunda etapa se efectúa preferiblemente a una temperatura comprendida entre 775 - 825°C, p.ej. 800°C, mientras que el calentamiento a 850°C produce un pigmento de hematites púrpura-rojo.

15 Si el catión monovalente de la jarosita es el ión hidrógeno o el ión amonio, se desprende durante la primera etapa del procedimiento de calcinación de la presente invención. Así, el ión hidrógeno se desprende como agua, 20 y el ión amonio se desprende como amoníaco, durante la primera etapa. Si el catión monovalente es un ión metal alcalino, el producto final contiene el sulfato de metal alcalino, que se puede liberar del mismo por lixiviación con agua.

25 La jarosita usada como material de partida en la presente invención se puede producir por cualquiera de los métodos conocidos, tales como los usados para la purificación de corrientes de procedimiento obtenidas por lixiviación de menas minerales o productos similares. La jarosita producida de esta manera contiene a menudo impurezas 30 ocluidas. Por ejemplo, la jarosita precipitada durante el

1 tratamiento de ferrita de cinc contiene cinc. Si la hema-
tites producida por el procedimiento de la presente inven-
ción ha de ser usada en una aplicación que requiera una pu-
reza relativamente grande, tal como en pigmentos, se pre-
5 fiere que la jarosita se derive de la oxidación bacteriana
de hierro ferroso, en presencia de un sulfato monovalente
tal como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2SO_4 ó Na_2SO_4 .

En la oxidación bacteriana, una solución áci-
da de hierro ferroso, p.ej. sulfato ferroso, se oxida bac-
10 terianamente a una temperatura relativamente baja, p.ej.
30 - 35°C, con una bacteria adecuada, p.ej. Thiobacillus
ferrooxidans, preferiblemente a un pH comprendido entre 2
y 3, p.ej. 2,4. Una vez completada la oxidación, la solución
se calienta, p.ej. a 80 - 100°C, con lo que se precipita una
15 jarosita fácilmente filtrable que contiene esencialmente to-
do el hierro de la solución.

El procedimiento de la presente invención se
puede modificar para producir un material blando de ferrita
de hierro, útil para la técnica electrónica. En esta reali-
20 zación de la presente invención se añaden reactivos de im-
purificación al producto intermedio deshidratado obtenido
de la primera etapa de la calcinación. Entre los reactivos
de impurificación adecuados se incluyen los materiales que
se puede hacer que se descompongan térmicamente a óxidos me-
25 tálicos en la segunda etapa de la calcinación, tales como
carbonato bórico o carbonato de estroncio. En esta realiza-
ción de la presente invención se prefiere que la segunda
etapa del procedimiento de calcinación se efectúe en el in-
tervalo de temperaturas de 600 - 1400°C, y preferiblemente
30 al menos una porción de la segunda etapa se efectúe en el

1 intervalo de 1000 - 1400°C. Además, se prefiere usar jarosita amónica como material de partida, si se ha de producir una ferrita con impurezas.

5 La presente invención halla aplicación en el tratamiento de líquidos de desecho que contienen hierro ferroso, tales como líquidos de decapado con ácido sulfúrico, y soluciones obtenidas como subproducto de la manufactura de dióxido de titanio, que se oxidan bacterianamente de forma conveniente y se tratan para producir un precipitado de jarosita. El precipitado de jarosita se separa de los líquidos, y luego se trata según la presente invención, para producir hematites y SO_3 , que se pueden usar como se ha descrito antes.

15 La presente invención se ilustrará ahora por los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Se pusieron 100 gramos de jarosita potásica en un horno a 100°C, y la temperatura se elevó a 275°C en 20 minutos. Esta temperatura se mantuvo durante 60 minutos, al final del cual tiempo se retiró la muestra del horno y se pesó. Luego se devolvió la muestra al horno, y se aumentó la temperatura a 550°C durante un periodo de 30 minutos, y se mantuvo durante 60 minutos a esta temperatura. Al final de ese tiempo se volvió a retirar la muestra del horno y se pesó. Luego se devolvió la muestra al horno, y se aumentó la temperatura a 850°C durante un intervalo de tiempo de 35 minutos, y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos, se retiró del horno y se volvió a pesar. Las pérdidas de masa del material de partida fueron 6,0%, 16,0% y 42,1% respectivamente, cuando la muestra se mantuvo a temperaturas

1 de 275°C, 550°C y 850°C. El calentamiento a 275°C expulsó
las moléculas de agua poco retenidas, tal como el agua de
cristalización o asociación. El calentamiento desde 275°C
a 550°C expulsó el agua unida contenida en los grupos hi-
5 droxilo de la jarosita potásica, produciendo un compuesto
intermedio deshidratado del que se cree que es un compues-
to térmicamente inestable de Fe_2O_3 y SO_3 . El calentamiento
de 550°C a 850°C descompuso el compuesto intermedio deshi-
dratado, y expulsó su contenido de SO_3 . Entre 275 y 550°C
10 los gases desprendidos eran principalmente agua, pero con-
tenían pequeñas cantidades de óxidos de azufre.

Entre 550 y 850°C los gases desprendidos con-
tenían principalmente SO_3 , junto con sus productos de des-
composición SO_2 y O_2 .

15 Aunque el agua desprendida entre 275°C y 550°C
contenía pequeñas cantidades de óxidos de azufre, las can-
tidades eran insuficientes para producir una niebla ácida
corrosiva.

El producto final contenía hematites y sulfato
20 to potásico. El sulfato potásico se eliminó por simple ex-
tracción con agua, con lo que se disolvió y quedó la hemati-
tes. La hematites se separó del agua por filtración, y se
halló que era un polvo de tamaño de partícula uniforme, y
gran pureza, que era adecuado para uso como pigmento.

25 Ejemplo 2

Se repitió el método del Ejemplo 1, salvo en
que el material del horno se mantuvo a cada una de las tem-
peraturas 275°C, 550°C y 850°C durante un periodo de 24 ho-
ras. Las pérdidas de masa se determinaron tras cada periodo
30 de 24 horas, y luego se continuó el calentamiento como an-

tes.

Se halló que las pérdidas de masa del material de partida eran 6,2% (275°C), 19,0% (550°C) y 42,5% (850°C). Los resultados obtenidos eran similares a los del Ejemplo 1, salvo en que el agua desprendida entre 275 y 550°C contenía más óxidos de azufre, y la descomposición del compuesto intermedio deshidratado avanzó más hacia su término, y el SO_3 desprendido entre 550°C y 850°C contenía más de los productos de descomposición de SO_3 .

El producto final era esencialmente el mismo que el producto final del Ejemplo 1.

Ejemplo 3

Se siguió el método del Ejemplo 1, salvo en que el material de partida era jarosita amónica.

Las pérdidas de masa del material de partida fueron cero (275°C), 17,4% (550°C) y 51,8% (850°C).

Los gases desprendidos entre 275 y 550°C contenían primordialmente agua y amoníaco, con pequeñas cantidades de óxidos de azufre.

Los gases desprendidos entre 550 y 850°C contenían principalmente SO_3 y sus productos de descomposición SO_2 y O_2 .

Como en el Ejemplo 1, las cantidades de óxidos de azufre desprendidos entre 275°C y 550°C eran insuficientes para producir una niebla ácida corrosiva.

El producto final era un polvo de hematites de gran pureza, de tamaño de partícula uniforme, que era adecuado para uso como pigmento. Ya que se desprendió amoníaco entre 275 y 550°C, no se requirió más tratamiento del producto.

1 Ejemplo 4

Se repitió el método del Ejemplo 3, salvo en que el material del horno no se mantuvo a 275°C y se mantuvo a cada una de las temperaturas 550°C y 850°C durante un
5 periodo de cuatro horas.

Las pérdidas de masa se determinaron tras cada periodo de cuatro horas, y el calentamiento se continuó luego como antes.

Se halló que las pérdidas de masa del material de partida eran 21,5% (550°C) y 54,0% (850°C). Los resultados obtenidos eran similares a los del Ejemplo 3, salvo en que el agua y amoníaco desprendidos hasta 550°C contenían más óxidos de azufre, y la descomposición del compuesto intermedio deshidratado avanzó más hacia su término,
10 y el SO₃ desprendido entre 550 y 850°C contenía más de los productos de descomposición de SO₃.

15 El producto final era esencialmente el mismo que el producto final del Ejemplo 3.

20

REIVINDICACIONES

25

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
30

26056

1 se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1.^a.- Procedimiento para calcinar sulfatos férricos básicos, caracterizado porque el sulfato férrico básico se calienta en dos etapas, efectuándose la primera etapa a un nivel de temperatura relativamente bajo para efectuar la deshidratación, efectuándose la segunda etapa a un nivel de temperatura mayor, para descomponer el producto de la primera etapa.

10 2.^a.- Procedimiento según la reivindicación 1.^a, donde la temperatura de la primera etapa está comprendida entre 250 y 600°C, y la temperatura de la segunda etapa es mayor que 600°C.

15 3.^a.- Procedimiento según la reivindicación 2.^a, donde la temperatura de la segunda etapa está comprendida entre 600 y 1000°C.

4.^a.- Procedimiento según la reivindicación 2.^a, o reivindicación 3.^a, donde la temperatura de la primera etapa está comprendida entre 500 y 550°C.

20 5.^a.- Procedimiento según la reivindicación 1.^a, caracterizado porque el sulfato férrico básico se deshidrata en la primera etapa por calentamiento a una temperatura comprendida entre 250 y 600°C, y el producto de la primera etapa se descompone en la segunda etapa por calentamiento a una temperatura mayor que 600°C, para producir hematites.

25 6.^a.- Procedimiento según la reivindicación 5.^a, donde el sulfato férrico básico se elige del grupo que consta de $\text{Fe(OH)}_2/2\text{SO}_4$, Fe(OH)SO_4 y jarosita.

30 7.^a.- Procedimiento según la reivindicación 6.^a, donde el sulfato férrico básico es jarosita producida

26056

1 por oxidación bacteriana de hierro ferroso, en presencia de un sulfato monovalente, y subsiguiente precipitación.

5 8^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5^a, 6^a y 7^a, donde el intervalo de temperaturas en la primera etapa está comprendido entre 500 y 550^oC.

9^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5^a a 8^a inclusive, donde el intervalo de temperaturas en la segunda etapa es de 600 a 1000^oC.

10 10^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, donde se añade un reactivo de impurificación al producto deshidratado de la primera etapa, y la segunda etapa se efectúa a una temperatura comprendida entre 600 y 1400^oC, preferiblemente entre 1000 y 1400^oC, para producir un material blando de ferrita de hierro.

15

11^a.- "PROCEDIMIENTO PARA CALCINAR SULFATOS FERRICOS BASICOS".

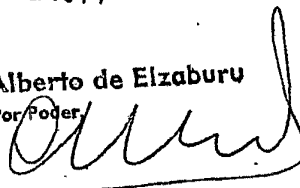
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29. JUL 1977

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder



25

30