

INDUSTRIA
INDUSTRIAL

ES

449665 A1
8 JUL 1976



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(50) PROCEDIMIENTO (51) NUMERO	(52) FECHA	(53) PAIS
75 21 556	9 de julio de 1975	FRANCIA

(54) FECHA DE PUBLICACION	(55) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(56) PATENTE DE LA S. D. E. DIVISIONARIA
	C01G	

(57) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE OXIDACION DE UN SULFATO FERROSO EN SOLUCION ACUOSA SULFURICA.

(58) SOLICITANTE (S)

ALUMINIUM PECHINEY

(59) DIRECCION DEL SOLICITANTE

28, rue de Bonnel 69003 LYON, Francia

(60) INVENTORES

Joseph COHEN, Ing. Pierre MAUREL, Ing.

(61) AGENCIA

(62) OTROS DATOS

La presente invención se refiere a la oxidación del hierro presente en estado de sulfato ferroso en una solución acuosa contensiva de cantidades importantes de ácido sulfúrico libre y eventualmente de sulfato de aluminio.

5 Las sales ferrosas se consideran en general como fácilmente oxidables en presencia de agua y transformables por esta vía en sales férricas. Son, por otra parte, relativamente solubles en las soluciones del tipo antedicho contentivas de notables cantidades de ácido sulfúrico libre.

10 Sin embargo, la velocidad de oxidación del sulfato ferroso en solución acuosa queda disminuida si la solución contiene además cloruros o sulfatos (Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 8, pág. 64, edición 1952. Kirk & Othmer, The Interscience encyclopedia Inc., Nueva York).

15 En el nuevo Traité de Chimie Minérale, vol. XVIII, págs. 10 y 81, 1959, Masson & Cie., París, se señala que en contacto con el aire y en agua pura, el sulfato ferroso da lugar a la aparición de un sulfato férrico básico $(SO_4)_3 Fe \cdot Fe_2O_3$ y de ácido sulfúrico, pero también que la presencia de un exceso de ácido sulfúrico impide la hidrólisis del sulfato ferroso, hidrólisis que da lugar a la formación de un sulfato $Fe_2(SO_4)_2OH$ fácilmente oxidable.

20 De hecho, si se pone en contacto íntimo a $70^\circ C$ una solución acuosa que contenga 450 g/l de H_2SO_4 y 7,2 g/l de FeO con oxígeno, se comprueba que al cabo de una hora el 94 % del hierro está todavía en estado ferroso y que después de dos horas queda todavía un 91 % en este estado. La presencia de otros sulfatos en la solución no hace más que reducir aún más la rapidez de la oxidación.

30 Un procedimiento industrial de oxidación del hierro

ferroso en hierro férrico no puede estar basado en una reacción a velocidad tan débil y esta vía de la oxidación por el aire de una solución contentiva de sulfato ferroso, de ácido sulfúrico libre y eventualmente de otros sulfatos, no puede considerarse industrial.

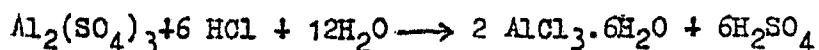
La solicitante ha comprobado con sorpresa que la oxidación del sulfato ferroso presente en una solución acuosa que contenga cantidades notables e incluso importantes de ácido sulfúrico libre y, eventualmente, cantidades importantes de sulfato de aluminio, eventualmente también pequeñas cantidades de sulfatos diversos, en particular alcalinos, es muy rápida si la solución contiene además ácido clorhídrico.

El procedimiento, según la invención, consiste en introducir en una solución acuosa contentiva de sulfato ferroso y 250 a 600 g/l de ácido sulfúrico libre, una cantidad de ácido clorhídrico comprendida entre 60 y 250 g/l y en poner en contacto íntimo esta solución con un gas contentivo de oxígeno. Por gas contentivo de oxígeno, se entiende aquí el oxígeno puro, el ozono y las mezclas gaseosas que contengan cantidades notables de oxígeno, por ejemplo el aire.

La temperatura de reacción no es crítica. Sin embargo, se preferirá operar a temperaturas moderadas o bajas, comprendidas por ejemplo entre la temperatura ambiente y aproximadamente los 50°C, en que aumenta la solubilidad de HCl en las soluciones sulfúricas.

Puede realizarse la reacción en continuo o en discontinuo. La oxidación del hierro es muy rápida.

En el caso de que la solución inicial contenga sulfato de aluminio, que puede ser objeto de una doble descomposición, por ejemplo según la reacción:



acompañada de una cristalización de cloruro de aluminio hexahidratado, la cantidad de ácido clorhídrico introducida de
5 berá ser excedentario con relación a la cantidad necesaria para la doble descomposición, de modo que el licor obtenido contenga 60 a 250 g/l de HCl.

Tal procedimiento es utilizable por ejemplo en un procedimiento en el que después de haber atacado una materia
10 aluminosa contentiva de hierro por lo menos en parte en estado ferroso por ácido sulfúrico sin oxidación previa al ataque, se obtiene una solución sulfúrica que contiene principalmente sulfato de aluminio y sulfato ferroso. Si se trata tal solución para precipitar en ella un cloruro de aluminio, se
15 poluciona este precipitado con hierro ferroso o férrico presente en las aguas madres y eventualmente con cloruro ferroso precipitado al mismo tiempo que el cloruro de aluminio. Si bien la mayor parte del hierro presente en las aguas ma-
dres puede eliminarse con lavados, éstos no hacen desaparecer
20 el cloruro ferroso precipitado. Se evita la polución por las sales ferrosas si se oxida la sal ferrosa en sal férrica soluble, lo cual puede conseguirse fácilmente por el procedimiento según la solicitud.

El procedimiento según la invención hace posible
25 la ulterior eliminación del hierro bajo forma de sulfato doble férrico y potásico.

EJEMPLO 1 - Se dispuso una solución contentiva de 6,5 g/l de
FeO y 485 g/l de ácido sulfúrico libre a 40°C.
Se añadió a esta solución una cantidad de 155 g/l de HCl. Des
30 pués se hizo circular en circuito cerrado, en una trompa Ven-

turi con oxígeno puro en una prueba, y con aire en otras pruebas.

Al cabo de una hora, el hierro estaba totalmente oxidado en estado férrico.

5 EJEMPLO 2 - Se tomó una suspensión de cloruro de aluminio hexahidratado en un licor de composición:

	H ₂ SO ₄	libre	486	g/l	
10	Al ₂ O ₃		3,37	g/l	bajo la forma de sulfato
	Fe ₂ O ₃	total	10,9	g/l	
	donde Fe ⁺⁺ expresado en Fe ₂ O ₃ =		7,3	g/l	
	K ₂ O		16,2	g/l	
15	TiO ₂		1,55	g/l	
	HCl		156	g/l	

y se trató mediante un gas contentivo de oxígeno durante una hora a 40°C. Al cabo de este tiempo, la solución madre no contenía ya más que indicios de hierro en estado ferroso.

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

25 REIVINDICACIONES

1*.- Procedimiento de oxidación de un sulfato ferroso en solución acuosa sulfúrica contentiva de 250 a 600 g/l de ácido sulfúrico, caracterizado porque se hace reaccionar dicha solución con un gas contentivo de oxígeno después de introducir en ella una cantidad de ácido clorhídrico compren-

30 *mge*

dida entre 60 y 250 g/l.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar soluciones contentivas de sulfato ferroso, de ácido sulfúrico libre y sulfato de aluminio, tales como las que resultan del ataque sulfúrico de una materia sílico-aluminosa.

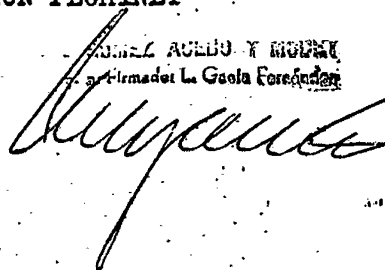
3ª.- Procedimiento de oxidación de un sulfato ferroso en solución acuosa sulfúrica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 6 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 8 JUL 1976

ALUMINIUM PECHINEY

ALBERTO ACEDO Y BERNAL
Firmado en La Gola Foreáudax



mE