



19 ES	11 NUMERO	10 AI
21	452484	
22	FECHA DE INVENCIÓN	
	18 OCT. 1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
75 32026	20 de octubre de 1.975	Francia.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO1B	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE UNA SOLUCION SULFURICA DILUIDA.		
71 SOLICITANTE(S)		
ALUMINIUM PECHINEY.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
28 rue de Ronnel, 69003 LYON, FRANCIA.		
72 INVENTOR (ES)		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

La presente invención se refiere a unas mejoras en la depuración de soluciones sulfuricas diluidas que contienen al menos uno de los metales hierro y titanio en estado de sulfato, eventualmente junto a otros sulfatos metálicos, por ejemplo de aluminio, de magnesio, de sodio.

Se sabe que los procedimientos de tratamiento de los minerales silico-aluminosos por el ácido sulfurico dan lugar a la formación de dichas soluciones que se trata generalmente de reciclar. Este reciclado tiene como finalidad principal no perder o desechar las cantidades a menudo importantes de ácido sulfurico que contienen. Pero exige que los sulfatos disueltos sean eliminados en cantidad suficiente para que las cantidades restantes no perjudiquen el ataque o no disminuyan la calidad del producto principal buscado; es evidente que se tiene ventaja en practicar en las condiciones energéticas mejores esta eliminación de los sulfatos indeseables que permite al mismo tiempo la recuperación de los elementos interesantes y la depuración de las soluciones. El procedimiento de la invención es particularmente conveniente para tales soluciones.

Es conocido eliminar el hierro en estado de sulfato doble férrico y de potasio, arrastrando este precipitado una parte de las otras impurezas. Pero esta forma de eliminación supone la presencia de sulfato de potasio en el seno de la solución y de una relación hierro/titanio elevada.

El procedimiento según la invención se basa en la comprobación experimental de que se puede eliminar la mayor parte del hierro y del titanio presentes en forma de sulfato férrico y de sulfato de titanilo en una solución sulfurica diluida que no contiene potasio, incluso si su relación hierro/titanio es poco elevada, concentrando esta solución hasta una concentra-

ción en H_2SO_4 libre del orden del 50 al 59% si se efectúa esta concentración en presencia de sulfato de amonio. Eligiendo convenientemente las condiciones operatorias se extrae la mayor parte del hierro y del titanio bajo la forma de un precipitado complejo en el que se puede identificar cristales de un sulfato férrico-amónico y cristales de un sulfato doble de amonio y de titanio junto a una tercera fase sólida que parece ser un sulfato ternario de hierro, de titanio y de amonio.

5.

10.

La entidad solicitante ha comprobado igualmente que este precipitado arrastra también otras impurezas tales como el magnesio en estado de sulfato y el fósforo en una forma no identificada.

15.

En su forma de ejecución más simple el procedimiento consiste en introducir en la solución diluida tratar sulfato de amonio en exceso, si no lo contiene suficientemente, en evaporar esta solución por calentamiento a una temperatura comprendida entre 100 y 160°C, preferentemente entre 110 y 120°C, hasta la obtención de una concentración en ácido sulfúrico libre comprendida entre 50 y 59% en peso de solución, en dejar estacionar esta solución bajo agitación durante dos a tres horas a la temperatura de calentamiento en presencia de cebo y por último, al cabo de este tiempo, en separar la solución y el precipitado obtenido.

20.

25.

Por cantidad de sulfato de amonio en exceso se quiere decir que la cantidad de amonio presente inicialmente en forma de sulfato debe ser muy superior a la cantidad que correspondería al ajuste completo de este sulfato en sales complejas de los tipos $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ y $TiO(SO_4) \cdot (NH_4)_2SO_4$ que comprenden la totalidad del hierro férrico y del óxido de titanio inicialmente presentes.

30.

La presencia de cebos que proceden de una operación anterior en cantidad de 0,5 a 3% en peso de solución es una condición para la precipitación rápida del precipitado complejo buscado.

5. Se ha observado que un tiempo de estacionamiento superior a 3 horas no aumentaba de forma notable la cantidad de precipitado formado.

La agitación debe ser suficiente para evitar la sedimentación de las partículas sólidas.

10. La concentración será efectuada preferentemente en un evaporador de múltiple efecto que funciona en vacío con vistas a disminuir el consumo energético y operar a temperatura relativamente baja a fin de disminuir los riesgos de corrosión de la instalación.

15. Según una disposición particular no obligatoria de la invención, si se dispone de una solución de título inferior al 44-47% en $H_2 SO_4$ libre, se puede efectuar una primera evaporación hasta una temperatura próxima de los 80°C, que conduce a esta concentración y dejar producirse bajo agitación una primera precipitación a esta temperatura durante 2 a 3 horas, siendo la fase siguiente, como se ha descrito, una evaporación a una temperatura comprendida entre 100 y 160°C, preferentemente entre 100 y 120°C hasta una concentración de 50 a 59% en $H_2 SO_4$ libre.

20. Se puede tratar según la invención efluyentes extraídos en diversos puntos de los procedimientos que proporcionan soluciones sulfuricas residuales que contienen sulfato férrico y/o sulfato de titanilo, resultando estas soluciones directamente del procedimiento o de una operación de oxidación de soluciones sulfuricas residuales que contienen sulfato ferroso y/o un sulfato de titanio divalente.

30.

Estos efluyentes pueden tener composiciones diferentes y la solución sometida al procedimiento puede resultar de la mezcla de al menos dos de ellos. También se puede someter uno solo de ellos a una primera evaporación y a una cristalización a 80°C en presencia de cebos, no siendo mezclados él o los otros efluyentes al primero más que después de esta primera cristalización.

Los ejemplos que siguen harán comprender mejor el procedimiento según la invención. Las cantidades indicadas se refieren a 1000 g de solución de partida.

Ejemplo 1

Se dispone de una mezcla de efluyentes que proceden del ataque de un mineral silico-aluminoso por una solución sulfurica que titula en peso 62% de H_2SO_4 total y 54% de H_2SO_4 libre.

La mezcla de estos efluyentes contiene:

- 0,94% de Al_2O_3 en forma de sulfato de aluminio
- 0,30% de Fe_2O_3 en forma de sulfato ferrico
- 0,37% de TiO_2 en forma de sulfato de titanilo
- 2,47% de NH_3 en forma de sulfato de amonio
- 41,44% de SO_3 total, de los que el 32,6% en forma de H_2SO_4 libre
- 45,2% de agua (calculada por diferencia).

Después de la adición de 11,6 g de cebos que proceden de una operación anterior para 1000 g de solución, se somete la suspensión a una evaporación a una temperatura de 110°C que provoca la eliminación de 267 g de agua para 1000 g de solución de partida. Después de esta evaporación la suspensión contiene 54,3% de H_2SO_4 libre. Esta suspensión es mantenida 3 horas a esta temperatura de 110°C bajo agitación, por ejemplo por un medio

5. mecanico o por inyección de aire. Merced a filtración se ha separado, para 1000 g de solución de partida, 656 g de una solución que no contiene ya más que 0,31% de TiO_2 , es decir 2,06 g, 0,11% de Fe_2O_3 , es decir 0,73 g, 1,10% de Al_2O_3 es decir 7,2 g de 57,0% de Se_3 total. Se ha así precipitado 44,9% de titanio y 74,8% de hierro inicialmente contenidos; y unicamente 23% de Al_2O_3 .

Ejemplo 2

10. Se dispone de dos efluyentes procedentes de dos puntos diferentes de un procedimiento de ataque de un mineral silico-aluminoso por una solución sulfurica de concentración en ácido sulfurico libre de 54% y en SO_3 total de 50,6%.

El primer efluente contiene:

- 15.
- 1,11% de Al_2O_3 en forma de sulfato de aluminio
 - 0,41% de Fe_2O_3 en forma de sulfato férrico
 - 0,56% de TiO_2 en forma de sulfato de titanilo
 - 3,07% de NH_3 en forma de sulfato de amonio
 - y - 49,7% de SO_3 total (SO_3 libre + SO_3 combinado).

El segundo efluente contiene para 1000 g de solución:

- 20.
- 0,75% de Al_2O_3 en forma de sulfato de aluminio
 - 0,35% de Fe_2O_3 en forma de sulfato ferrico
 - 0,34% de TiO_2 en forma de sulfato de titanilo
 - 1,82% de NH_3 en forma de sulfato de amonio
 - 32,8% de SO_3 total.

25. Al primer efluente se han añadido cebas que proceden de una operación anterior a razón de 21 g de cebas para 979 g y se ha mantenido el conjunto durante 3 horas a 80°C. No ha habido evaporación notable.

30. A la suspensión obtenida se le han añadido 869 g del segundo efluente para 1000 g de suspensión y se ha llevado

5. el conjunto a 110°C y evaporado 478 g de agua para 1869 g de la mezcla. Después se ha mantenido esta suspensión concentrada a 110°C durante 3 horas bajo agitación. Entonces se ha filtrado. Se ha separado así, para 979 g del primer efluente y 869 g del segundo, 1194 g de una solución que contiene 0,19% de TiO_2 , 0,035% de Fe_2O_3 , 1,2% de Al_2O_3 y 56,6% de SO_3 total.

El rendimiento de eliminación es del 73% para TiO_2 y de 94,1% para Fe_2O_3 y únicamente 18,7% de Al_2O_3 .

Ejemplo 3

10. Se dispone de una mezcla de diversos efluentes denominada "solución de partida" que contiene:

- 1,04% de Al_2O_3 en forma de sulfato de aluminio
- 0,42% de Fe_2O_3 en forma de sulfato ferrico.
- 0,49% de TiO_2 en forma de sulfato de titanilo
- 15. - 37,2% de SO_3 total.

lo que corresponde a una proporción en H_2SO_4 libre de 41,2%.

20. A esta solución, se le han añadido 10 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ para 100 g de solución y se ha llevado el conjunto a 80°C durante 3 horas bajo agitación, después de haber añadido 3 g de cebos que proceden de una operación anterior. Esta operación no provoca evaporación en cantidad notable; después se ha llevado y mantenido la suspensión a 110°C bajo vacío, lo que ha provocado la evaporación de 332 g de agua para 1000 g de solución de partida, y se ha mantenido la suspensión concentrada obtenida a 25. 110°C durante 3 horas.

30. A continuación se ha filtrado y se ha obtenido, para 1000 g de solución de partida 721 g de una solución que contiene 0,15% de TiO_2 , 0,03% de Fe_2O_3 , 10% de Al_2O_3 y 55,4% de H_2SO_4 libre. El rendimiento de eliminación de TiO_2 es de 78%, el de Fe_2O_3 de 95%; únicamente 30% de Al_2O_3 se ha eliminado.

Ejemplo 4

Se dispone de dos efluyentes que proceden de un procedimiento de ataque de un mineral silico-aluminoso por una solución sulfurica que titula en peso 62% de H_2SO_4 total y 54% de

5. H_2SO_4 libre.

El primer efluente contiene:

- 1,4% de Al_2O_3 en forma de sulfato de aluminio
- 0,47% de Fe_2O_3 en forma de sulfato férrico
- 0,51% de TiO_2 en forma de sulfato de titanilo
- 10. -0,57% de MgO en forma de sulfato de magnesio
- 0,23% de P_2O_5
- 3,0% de NH_3 en forma de sulfato de amonio
- 37,8% de H_2SO_4 libre.

El segundo efluente contiene:

- 15. - 0,7% de Al_2O_3 en forma de sulfato de aluminio
- 0,43% de Fe_2O_3 en forma de sulfato férrico
- 0,23% de TiO_2 en forma de sulfato de titanilo
- 0,31% de MgO en forma de sulfato de magnesio
- 0,12% de P_2O_5
- 20. - 1,6% de NH_3 en forma de sulfato de amonio
- 40,2% de H_2SO_4 libre.

Al primer efluente se ha añadido cebo procedente de una operación anterior a razón de 22 g para 1000 g y se ha mantenido el conjunto durante 3 horas a 80°C.

25. A la suspensión obtenida, se le han añadido 1131 g del segundo efluente para 1000 g de suspensión y se ha llevado el conjunto a 110°C y evaporado bajo vacío, a esta temperatura, 531 g de agua para 2131 g de la mezcla. Después se ha mantenido esta suspensión concentrada a 110°C durante 3 horas bajo agitación.

30. Entonces se ha filtrado. Así pues se han separado, para 976 g del

primer efluente y 1131 g del segundo efluente, 1331 g de una solución que contiene:

- 5. - 1,29% de Al_2O_3
- 0,04% de Fe_2O_3
- 0,16% de TiO_2
- 0,52% de MgO
- 0,22% de P_2O_5
- 3,28% de NH_3
- 53,7% de H_2SO_4 libre.

10. El rendimiento de eliminación es de:

- 74,7% para TiO_2
- 96,5% para Fe_2O_3
- 25,9% para MgO
- 18,7 % para P_2O_5

15. - y de unicamente 20,6% para Al_2O_3

Ejemplo 5

Se dispone de dos efluentes que proceden de un procedimiento de ataque de un mineral silico-aluminoso por una solución sulfurica que titula en peso 62% de H_2SO_4 total y 54% de H_2SO_4 libre.

20. El primer efluente contiene:

- 25. - 1,23% de Al_2O_3 en forma de sulfato de aluminio
- 0,39% de Fe_2O_3 en forma de sulfato férrico
- 0,46% de TiO_2 en forma de sulfato de titanilo
- 0,54% de MgO en forma de sulfato de magnesio
- 0,22% de P_2O_5
- 3,0% de NH_3 en forma de sulfato de amonio
- 44,5% de H_2SO_4 libre.

El segundo efluente contiene:

- 30. - 0,84% de Al_2O_3 en forma de sulfato de aluminio

- 0,26% de Fe_2O_3 en forma de sulfato férrico
- 0,32% de TiO_2 en forma de sulfato de titanilo
- 0,40% de MgO en forma de sulfato de magnesio
- 0,11% de P_2O_5
- 5. - 1,8% de NH_3 en forma de sulfato de amonio
- 31,6% de H_2SO_4 libre.

Al primer efluente se han añadido; cebo procedente de una operación anterior a razón de 20 g para 1000 g y se ha mantenido el conjunto durante 3 horas a 80°C.

10. A la suspensión obtenida, se han añadido 828 g de segundo efluente para 1000 g de suspensión y se ha llevado el conjunto a 110°C y evaporado bajo vacío, a esta temperatura, 540 g de agua para 1828 g de la mezcla. Después se ha mantenido esta suspensión concentrada a 110°C durante 3 horas bajo agitación.
15. Entonces se ha filtrado. Se ha separado así para 980 g del primer efluente y 828 g del segundo efluente, 962 g de una solución que contiene:

- 0,7% de Al_2O_3
- 0,01% de Fe_2O_3

20.

- 0,001% de TiO_2
- 0,40% de MgO
- 0,12% de P_2O_5
- 3,36% de NH_3
- 58,8% de H_2SO_4 libre.

25. El rendimiento de eliminación es de:

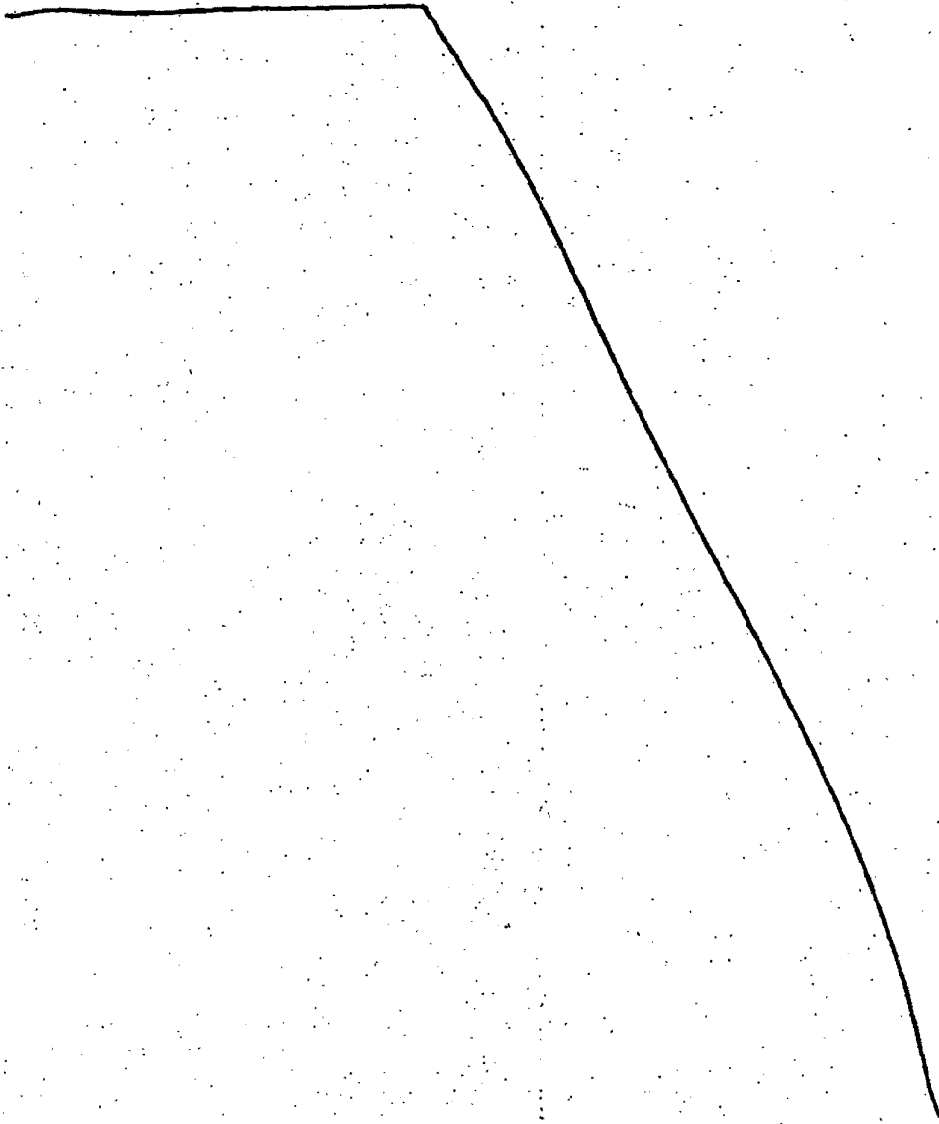
- 99,9% para TiO_2
- 98,5% para Fe_2O_3
- 55,3% para MgO
- 62,4% para P_2O_5

30.

- y de 64,6 para Al_2O_3 .

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.

5.



REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento de purificación de una solución sulfurica diluida, que contiene al menos uno de los elementos hierro y titanio en forma de sulfato férrico y de sulfato de titanilo y que puede contener otros sulfatos, por concentración de estas soluciones, caracterizado porque se añade a estas soluciones o a una mezcla de estas soluciones, si no lo contienen, sulfato de amonio en exceso, porque la concentración es continuada en presencia de cebos procedentes de una operación anterior a una temperatura comprendida entre 100 y 160°C y hasta la obtención de una concentración en H_2SO_4 libre comprendida entre 50 y 59%, y porque se mantiene bajo agitación la suspensión obtenida durante 2 a 3 horas a esta temperatura, después de lo cual se separa el precipitado y la solución residual.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque antes de concentrarse por calentamiento a 100-160°C, al menos una de las soluciones es calentada hasta 80°C y mantenida a esta temperatura durante 2 a 3 horas bajo agitación en presencia de cebos.

15. 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el producto sometido a la concentración por calentamiento a 100-160°C resulta de la mezcla de una solución y de una suspensión que resulta del tratamiento de otra solución a 80°C.

20. 4.- Procedimiento de purificación de una solución sulfurica diluida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

25. Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

30. Madrid, 18 OCT 1976

ALUMINIUM PECHINEY S. GOMEZ ACEBO Y BODET
S. A. Firmado L. Gato Fernández