

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

455906

(10) ES	(11) NUMERO	(10) A 1
	454.906	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	8-1-1977	

P.- 64.938
Demande fran
caise No. 7600409

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
76/00409	9-1-76	Francia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01G; C09C	

(64) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO DE VALORIZACION DE SOLUCIONES ACUOSAS DE CLORUROS DE HIERRO"

(71) SOLICITANTE (S)
COMPAGNIE ROYALE ASTURIENNE DES MINES

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Sede social: Place de la Liberté, Bruselas, Bélgica; Sede administrativa: 42 Avenue Gabriel, Paris (8ème) Seine, Francia

(72) INVENTOR (ES)
Mr. Noel Dreulle

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ

TGG.

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

P.-64.938

1 La invención se refiere a un procedimiento de valoración de soluciones acuosas de cloruros de hierro para obtener óxido de hierro utilizable como pigmento y ácido clorhídrico.

5 Las soluciones de cloruro de hierro pueden ser soluciones acuosas de cloruro férrico, de cloruro ferroso o de una mezcla de cloruro férrico y ferroso. Estas soluciones pueden contener una cierta cantidad de impurezas. Estas soluciones de cloruro pueden tener numerosos orígenes y pueden proceder por ejemplo de los baños de decapado con ácido clorhídrico de piezas de metal ferroso antes de la galvanización. En este caso los cloruros de hierro contienen una cantidad no despreciable de ácido clorhídrico. Estas soluciones no pueden desecharse como tales debido a las consecuencias graves que ello produciría para el medio ambiente.

15 De modo clásico, se pueden neutralizar estas soluciones por medio de cal, con preferencia en medio oxidante, lo que da lodos de hidróxido férrico y una solución de cloruro de calcio. Igualmente, puede precipitarse el hierro en estado de cloruro ferroso cargando para ello la solución con gas clorhídrico. Finalmente, diversos procedimientos se basan en la descomposición térmica en presencia de vapor de agua de los cloruros de hierro, siendo los productos obtenidos óxidos de hierro y gas clorhídrico. Estos procedimientos permiten obtener ácido clorhídrico que tiene un valor comercial interesante, pero los otros productos tienen escaso valor. En efecto, se trata de hidróxidos u óxidos de hierro que son utilizables únicamente como minerales de hierro, y que no pueden venderse más que al precio del mineral.

1 ral, del cloruro ferroso cuyas salidas son muy limitadas,
o del cloruro de calcio, de escaso valor comercial.

5 La invención tiene por objeto un procedimiento de -
valorización de soluciones acuosas de cloruro de hierro
que proporciona óxidos de hierro utilizables como pigmen-
to de hierro y ácido clorhídrico, teniendo estos dos pro-
ductos un valor comercial elevado.

10 A este efecto, la invención propone un procedimiento
de valorización de las soluciones acuosas de cloruro de -
hierro por recuperación de óxido de hierro utilizable co-
mo pigmento y ácido clorhídrico técnico de molaridad ele-
gida, caracterizado por el hecho de que se concentra la -
solución de tal modo que la molaridad de los iones cloru-
ro sea igual a dicha molaridad elegida, se añade ácido -
15 sulfúrico concentrado en un ligero exceso estequiométrico
con relación al hierro contenido en la solución, se evapo-
ra a sequedad, se condensan los vapores desprendidos con
recuperación de ácido clorhídrico de dicha molaridad ele-
gida, se calcina el residuo seco de sulfato de hierro a -
20 una temperatura suficiente para descomponer el sulfato de
hierro expulsando sustancialmente los óxidos de azufre que
se recuperan, se lixivia y se lava el óxido de hierro res-
tante por medio de una solución acuosa acidulada, se seca
el óxido de hierro lavado y se tritura finamente.

25 La evaporación a sequedad de la solución concentrada
a la que se ha añadido ácido sulfúrico en cantidad conve-
niente es de hecho una destilación del ácido clorhídrico
que se recupera después de la condensación con la molari-
dad elegida. La calcinación del sulfato de hierro entraña
30 la descomposición en óxido de hierro por una parte y en -

1. óxidos de azufre volátiles, anhídridos sulfúrico y sulfuroso por otra parte, los cuales se recuperan y pueden permitirse reconstituir la casi totalidad del ácido sulfúrico añadido a la solución de cloruro de hierro. La lixiviación del óxido de hierro desembaraza a éste de los productos -
5 solubles que se opondrían a su utilización como pigmento.

Con preferencia, la molaridad elegida del ácido clorhídrico está comprendida entre 7 y 12 N.

10 Con preferencia, igualmente, la calcinación del sulfato de hierro se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 500 y 1000°C en una atmósfera con poder de óxido-reducción ajustado, a fin de obtener un tono de pigmento deseado.

15 Con preferencia asimismo, se lavan los óxidos de azufre expulsados con ácido sulfúrico concentrado y se recupera el ácido sulfúrico enriquecido en anhídrido sulfúrico por una parte, y gas sulfuroso por otra parte. El gas sulfuroso es prácticamente insoluble en el ácido sulfúrico concentrado; este gas sulfuroso puede ser enviado de nuevo a una unidad de producción de ácido sulfúrico por oxidación catalítica, de tal modo que entre el ácido sulfúrico que sale del lavado enriquecido en anhídrido sulfúrico y el ácido sulfúrico resultante de la oxidación catalítica del gas sulfuroso se recupera la casi totalidad --
20 del ácido sulfúrico añadido al comienzo de la operación.

25 En una variante, se lavan los óxidos de azufre expulsados por medio de agua de cal, y se recupera un precipitado de sulfito y sulfato de calcio. Este precipitado, recogido por filtración, lavado y secado al aire, da un sulfato de calcio hidratado de la misma composición que el ye
30

1 so natural.

5 Con preferencia, se lixivía el óxido de hierro residual de la calcinación con una solución acuosa diluida de ácido clorhídrico a una temperatura superior a la del ambiente, después de lo cual se lava el óxido de hierro, se seca y se tritura hasta micronización. Este óxido de hierro puede venderse entonces como pigmento.

10 Las características y ventajas de la invención resaltarán por otra parte a partir de la descripción que seguirá, a modo de ejemplo, con referencia al dibujo adjunto - que es un esquema de las operaciones del procedimiento de acuerdo con la invención.

Los significados de las letras de los dibujos es el siguiente:

- 15 A = Cloruros de hierro.
B = Concentración.
C = Evaporación hasta sequedad.
D = Condensación.
E = Calcinación.
20 F = Lixiviación, lavado.
G = Efluentes.
H = Secado, micronización.
I = Óxido de hierro, pigmento.
J = Lavado con lechada de cal.
25 K = Filtración.
L = Filtrado.
M = Aire.
N = Secado.
O = Lavado con.
30 P = Unidad de producción de.

1 De acuerdo con la forma del procedimiento elegido y
representado, los cloruros de hierro se concentran hasta
que la concentración de iones cloruro tenga un valor igual
a la del ácido clorhídrico que se desea obtener, general-
5 mente a una concentración comprendida entre 7 y 12 N. Se
añade una cantidad de ácido sulfúrico concentrado en un -
ligeramente estequiométrico con respecto al hierro pre-
sente en los cloruros a fin de desplazar los iones cloru-
ro de las sales metálicas en beneficio de los iones sulfa
10 to.

Se evapora a sequedad la solución de cloruro a la que
se ha añadido el ácido sulfúrico. Los vapores de ácido -
clorhídrico y de agua se condensan y se obtiene una solu-
ción acuosa de ácido clorhídrico que tiene la molaridad -
15 elegida.

El residuo de sulfato de hierro se calcina a una tem-
peratura comprendida entre 500 y 1000°C seleccionando la
temperatura, el poder de óxido-reducción de la atmósfera
de calcinación y la duración de calcinación de tal modo -
20 que se obtenga un óxido de hierro que tiene un tono de co-
lor determinado; las condiciones operatorias precisas se
determinan por ensayos previos.

El óxido de hierro puede contener sulfatos metálicos
que deprecian el pigmento de hierro, particularmente debi-
do a su solubilidad. Se lixivia con agua acidulada con áci-
do clorhídrico que puede tomarse del ácido clorhídrico --
25 condensado en el curso de la fase de evaporación a seque-
dad, lixiviación que se efectúa generalmente a temperatu-
ra superior a la del ambiente. El óxido de hierro se lava
30 para desembarazarlo del ácido clorhídrico, y a continua--

1 ción se seca y se tritura hasta micronización. Se tiene -
entonces un óxido de hierro de calidad conveniente para -
ser empleado como pigmento.

5 En el curso de la calcinación, los productos voláti-
les desprendidos contienen anhídrido sulfuroso, anhídrido
sulfúrico y agua. Estos productos volátiles pueden enviar
se a un lavador con ácido sulfúrico concentrado en el que
se absorben el anhídrido sulfúrico y el agua, mientras --
que el anhídrido sulfuroso no es retenido. Este anhídrido
10 sulfuroso es enviado a una unidad de producción de ácido
sulfúrico por oxidación catalítica. El ácido sulfúrico --
que sale del lavador está enriquecido en anhídrido y par-
cialmente en agua. Según el contenido de agua de los pro-
ductos volátiles, el ácido sulfúrico que sale del lavador
15 podrá ser un oleum o un ácido sulfúrico concentrado con -
una proporción de agua variable. Una parte de este ácido
sulfúrico se recircula en el lavador y otra parte se en--
vía de nuevo para ser añadida antes de la evaporación a -
sequedad de la solución de cloruro de hierro después de -
20 la concentración.

En una variante, los productos volátiles pasan a un
lavador con lechada de cal. Los anhídridos sulfurosos y
sulfúrico dan nacimiento a sulfito y sulfato de calcio, -
los cuales precipitan. Dichos sulfito y sulfato se filtran
25 y se lavan con agua, y luego se secan al aire. En el curso
del secado al aire, el sulfito de calcio se oxida a sulfato
de calcio y se recupera finalmente un sulfato de calcio
dihidratado de la misma composición que el yeso natural -
que sirve para la fabricación de la escayola. El yeso pue
30 de, por otra parte, ser desechado, si su precio no lo ha-

1 ce adecuado para la venta, sin inconveniente para el medio ambiente, dado que el mismo tiene, según se ha encontrado, la composición de un mineral natural.

5 Las condiciones operatorias se precisarán a continuación por los ejemplos que siguen:

EJEMPLO 1:

a) Se parte de una solución de cloruro férrico que contiene ácido clorhídrico; la composición es la siguiente:

10 Hierro 51,9 g/l
Cloro 132 g/l

15 Dos litros de esta solución de cloruro férrico se concentran con reducción a 0,830 litros, y los productos evaporados se condensan y analizan. Se encuentran 2,306 g de cloro, es decir el 0,87% del cloro presente en la solución. El concentrado contiene 8,9 moles de cloro por litro.

20 Se añaden a esta solución concentrada 330 g de ácido sulfúrico que contiene 98% de ácido y 2% de agua. Se evapora a sequedad y se condensan los vapores desprendidos. El condensado tiene un volumen de 0,830 litros y está constituido por ácido clorhídrico 8,9 N. El residuo es sulfato férrico y contiene 103,8 g de hierro.

25 b) Se calcina el sulfato de hierro a 840°C durante dos horas. Se obtiene un óxido de hierro que contiene 1% de sulfato. Los productos volátiles desprendidos son una mezcla de gas sulfuroso y de anhídrido sulfúrico. El anhídrido sulfuroso corresponde al 44,3% del azufre presente en los sulfatos de procedencia y el anhídrido sulfúrico al resto.

30 c) Se lixivian 10 g del óxido de hierro obtenido por

1 calcinación con 30 ml de una solución acuosa que contiene
3% en volumen de ácido clorhídrico 11 N. La operación dura
15 minutos a 60°C. Se filtra el óxido de hierro lixiviado
y se lava el mismo con 60 ml de agua a 20°C. Se seca y se
5 microniza el óxido de hierro que no contiene ni sulfato,
ni cloruro y es de una calidad utilizable como pigmento -
rojo de hierro.

d) Los anhídridos sulfuroso y sulfúrico volatilizados
en la calcinación se lavan con 600 ml de ácido sulfúrico
10 que contiene 98% de ácido y 2% de agua. Se absorbe todo -
el anhídrido sulfúrico desprendido.

EJEMPLO 2:

Se toman 20 g de sulfato de hierro obtenido como en
la fase a) del ejemplo 1 y se calcina el mismo según el -
15 modo operatorio de la fase b). Los productos volátiles des-
prendidos de la descomposición de los 20 g de sulfato fé-
rrico se lavan con 800 ml de agua de cal. Se precipitan -
así el 99% de los anhídridos sulfuroso y sulfúrico en for
ma de sulfito y sulfato de calcio insolubles. Se filtra,
20 se lava y se seca al aire el producto. En el curso del se-
cado, el sulfito se oxida y se transforma en sulfato de -
calcio. El residuo secado es un sulfato de calcio dihidra
tado de composición análoga al yeso natural.

25

30

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.- Un procedimiento de valorización de soluciones acuosas de cloruros de hierro por recuperación de óxido de hierro utilizable como pigmento y ácido clorhídrico técnico de molaridad elegida, caracterizado por el hecho de que se concentra la solución de tal modo que la molaridad de los iones cloruro sea igual a dicha molaridad elegida, se añade ácido sulfúrico concentrado en un ligero exceso estequiométrico con relación al hierro contenido en la solución, se evapora a sequedad, se condensan los vapores desprendidos con recuperación de ácido clorhídrico de dicha molaridad elegida, se calcina el residuo seco de sulfato de hierro a una temperatura suficiente para descomponer dicho sulfato de hierro expulsando sustancialmente los óxidos de azufre que se recuperan, se lixivia y se lava el óxido de hierro restante con una solución acuosa acidulada, se seca el óxido de hierro lavado y se tritura finamente.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que dicha molaridad elegida está comprendida entre 7 y 12 N.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª ó 2ª

1 para la preparación de óxido de hierro utilizable como -
pigmento, caracterizado por el hecho de que la calcinación
del sulfato de hierro se conduce a una temperatura compren-
dida entre 500 y 1000°C en una atmósfera de poder de óxi-
5 do-reducción ajustado, regulándose la temperatura, la du-
ración y la óxido-reducción de la calcinación según el to-
no de pigmento deseado.

4ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las --
reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por el hecho de -
10 que se lavan los óxidos de azufre expulsados por medio de
ácido sulfúrico concentrado y se recupera ácido sulfúrico,
enriquecido en anhídrido sulfúrico y parcialmente en agua,
por una parte, y gas sulfuroso, por otra parte.

5ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las --
reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por el hecho de -
15 que se lavan los óxidos de azufre expulsados por medio de
agua de cal y se recupera un precipitado de sulfito y sul-
fato de calcio.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindica--
ción 5ª, caracterizado por el hecho de que el precipitado
20 de sulfito y sulfato de calcio se lava y se seca al aire,
y se recupera sulfato de calcio hidratado.

7ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las --
reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado por el hecho de -
25 que se lixivia el óxido de hierro por medio de una solu-
ción acuosa diluida de ácido clorhídrico a una temperatura
superior a la del ambiente, se lava con agua, se seca y -
se tritura el óxido de hierro hasta micronización.

8ª.- "PROCEDIMIENTO DE VALORIZACION DE SOLUCIONES ACUO
30 SAS DE CLORUROS DE HIERRO".

1 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
representado en los dibujos que se acompañan y para los -
fines que se han especificado.

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

Madrid, 15.FEB.1977

P.A.

Oscar de Elizaburu
Por Poder

10

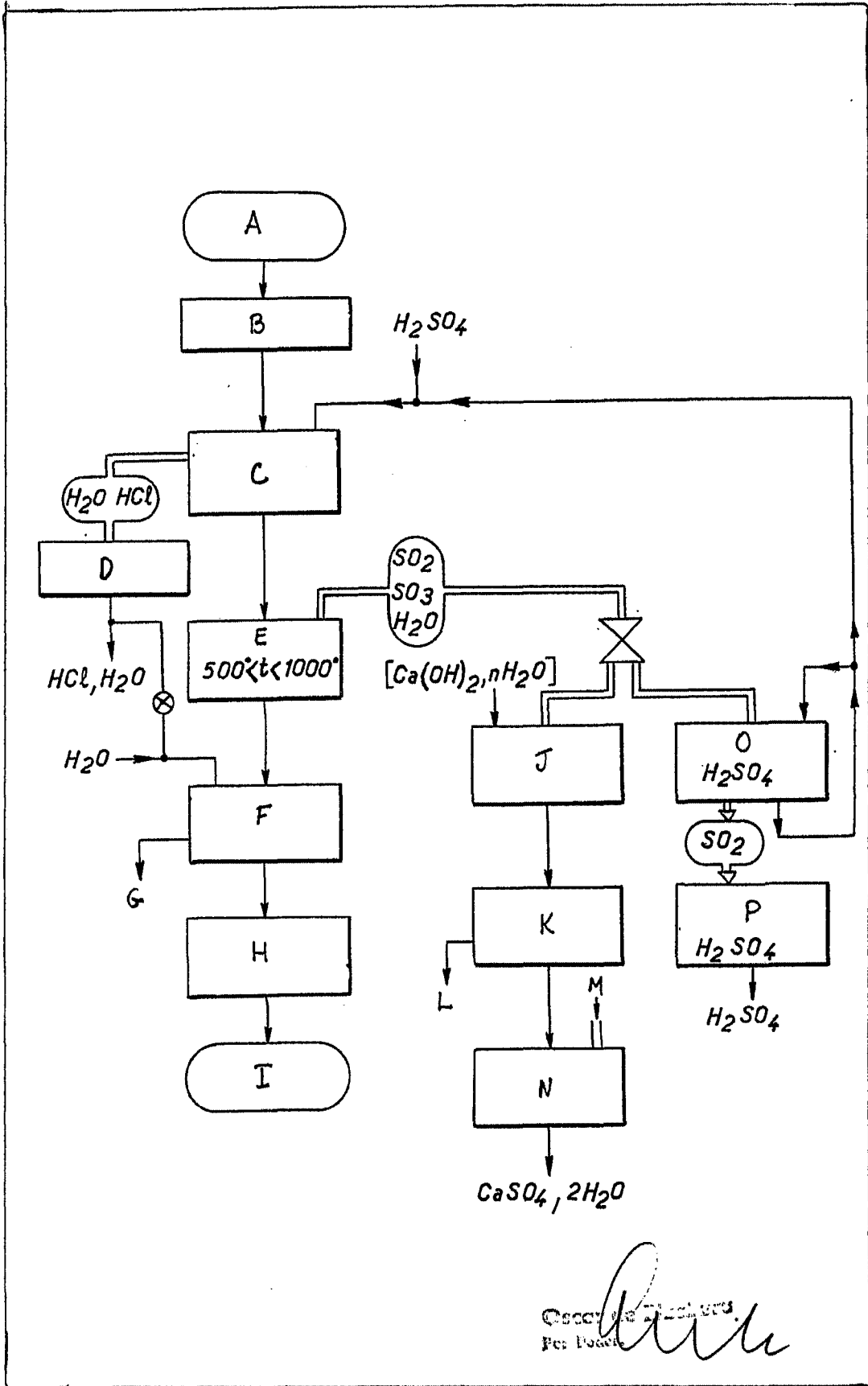
15

20

25

30

ARS/.



Compagnie Royale Asturienne des Mines
Per. 1900