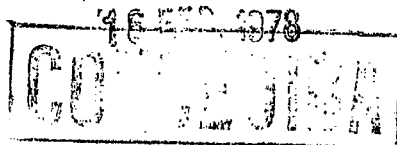


MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA



PATENTE DE INVENCION

10 ES	11 NUMERO	10 A1
21	460.350	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	2-7-1977	

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 26 30 196.2	5-7-76	R.F.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	ColB	

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO SULFURICO A PARTIR DEL ACIDO SULFURICO RESIDUAL QUE CONTIENE SULFATO DE HIERRO"

71 SOLICITANTE (S)
METALLGESELLSCHAFT AG y BAYER AG (6383)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Reuterweg 14, 6 Frankfurt am Main, y 509 Leverkusen, Baywerk, ambos en Republica Federal Alemana

73 INVENTOR (ES)
Karl-Heinz DCRR, Dr. Georg DARADIMOS, Hugo GRIMM, Georg SCHMIDT, Dr. Rudolf GERKEN, Christoph MUCKE y Herman WIESCHEN

75 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P-66. 61)

1 La invención se refiere a un procedimiento para la
preparación de ácido sulfúrico a partir del ácido sulfúrico
residual que contiene sulfato de hierro, que resulta al dis-
gregar con ácido sulfúrico materiales que contienen TiO_2 ,
5 en el que sulfato de hierro rico en agua de cristalización
se transforma en sulfato de hierro pobre en agua de crista-
lización por elevación de la concentración de ácido sulfú-
rico, y se separa por filtración como material sólido, la
concentración de ácido sulfúrico del producto filtrado acu-
10 so se aumenta por evaporación de agua, una corriente par-
cial del producto filtrado concentrado se añade al ácido
sulfúrico residual, y se obtiene ácido sulfúrico a partir
de sulfato de hierro pobre en agua de cristalización, só-
lido, separado por filtración.

15 En la disgregación con ácido sulfúrico de materias
primas que contienen TiO_2 se producen como productos de de-
secho ácidos sulfúricos residuales y, en el caso de la dis-
gregación de ilmenita, la llamada sal verde. Los ácidos re-
siduales contienen hasta aproximadamente 21 % en peso de
20 ácido sulfúrico libre y de sulfatos metálicos, predominan-
temente sulfato de hierro. La sal verde sólida consta de
sulfato de hierro rico en agua de cristalización, y contie-
ne hasta aproximadamente 90% en peso de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Ha de
pretenderse una recuperación de las materias primas por ra-
25 zones de protección del medio ambiente.

Un tratamiento directo de la sal verde por desdo-
blamiento térmico en óxido de hierro y SO_2 , que se transfor-
ma en ácido sulfúrico, es muy caro, puesto que el desdobra-
miento se realiza a temperaturas elevadas, y por consiguien-
30 te tiene que ser llevado a esta temperatura el elevado con-

1 tenido de agua de cristalización de la sal verde. Además,
en el caso de una catálisis seca subsiguiente, tiene que
ser eliminada la humedad desde los gases de desdoblamiento.

5 Lo mismo ocurre con el tratamiento de los ácidos re-
siduales por desdoblamiento térmico, puesto que la concen-
tración de ácido sulfúrico es muy baja. Por consiguiente,
estos ácidos residuales son concentrados antes del desdo-
blamiento.

10 Es conocido conducir los ácidos residuales, resul-
tantes al disgregar con ácido sulfúrico materiales que con-
tienen TiO_2 , directamente a la zona de espesamiento de un
cristalizador, allí elevar la concentración de ácido sul-
fúrico a 50 - 55 % de ácido sulfúrico por adición de ácido
15 concentrado con 60 - 65 % de ácido sulfúrico, extraer y se-
parar por filtración el sulfato de hierro pobre en agua de
cristalización que se forma y se deposita en tal caso, con-
centrar a 60 - 65 % de ácido sulfúrico el producto filtrado
acuoso y el material que rebosa del cristalizador con 50 -
20 55 % de ácido sulfúrico, en un concentrador por evaporación
mediante quemadores de inmersión, conducir una corriente
parcial de este ácido concentrado al cristalizador, y de-
volver la otra corriente parcial, después de una concentra-
ción adicional, nuevamente a la disgregación de TiO_2 . El
sulfato de hierro pobre en agua de cristalización, sólido,
25 separado por filtración ($FeSO_4 \cdot H_2O$) se transforma después
en ácido sulfúrico (memoria de patente alemana 957 473). En
el caso de este procedimiento hay que mantener en el cir-
cuito una cantidad muy grande de ácido, para que al mezclar
el ácido residual existente con aproximadamente 20 % de áci-
do sulfúrico, con el ácido concentrado del circuito con 60 -
30

1 65 % de ácido sulfúrico, se ajuste una concentración de la
mezcla de 50 - 55 % de ácido sulfúrico. Además de ello, no
se añade al procedimiento nada de sal verde sólida.

5 La invención se basa en la misión de hacer posible
un tratamiento de los ácidos residuales resultantes en la
disgregación de TiO_2 y del sulfato de hierro rico en agua
de cristalización, sólido, del modo más económico y más
inócuo para el medio ambiente, que sea posible..

10 La solución de esta misión se realiza según la in-
vención concentrando el ácido residual, por aportación de
calor, hasta una concentración de ácido sulfúrico de 25 - 55
% en peso, referido a la suspensión, mezclando con producto
filtrado concentrado con una concentración de ácido sulfúri-
co de 45 - 70 % en peso, referido al ácido exento de sales,
15 ajustando en la mezcla de ácidos una concentración, de áci-
do sulfúrico de 30 - 65 % en peso, referido a la suspensión,
mezclando la mezcla de ácidos con sulfato de hierro rico en
agua de cristalización, sólido, resultante en la disgrega-
ción de TiO_2 , transformando en la mezcla al sulfato de hierro
20 rico en agua de cristalización en sulfato de hierro pobre en
agua de cristalización, filtrando la solución resultante,
desdoblado termicamente el sulfato de hierro sólido, pobre
en agua de cristalización, separado por filtración, con el
ácido sulfúrico adherido en un desdoblamiento, y preparando
25 ácido sulfúrico a partir de los gases de desdoblamiento que
contienen SO_2 , concentrando el producto filtrado acuoso, por
aportación de calor, hasta una concentración de ácido sulfú-
rico de 45 - 70 % en peso, referido al ácido exento de sales,
utilizándose al menos una parte del producto filtrado concen-
30 trado para la mezcla de ácidos.

1 La aportación de calor para el aumento de concentra-
ción puede realizarse por transmisión de calor directa y/o
indirecta. Para ello se puede utilizar en gran medida ca-
lor de reducido valor, que resulta con un nivel de tempera-
5 tura bajo. El mezclado de ácidos a partir de ácido residual
concentrado y de producto filtrado acuoso concentrado se
realiza convenientemente de un modo directo en la etapa de
transformación del sulfato de hierro rico en agua de cris-
talización en sulfato de hierro pobre en agua de cristaliza-
10 ción. El sulfato de hierro rico en agua de cristalización,
sólido, se emplea convenientemente de un modo directo en
esta etapa de transformación. La parte restante del produc-
to filtrado concentrado se utiliza convenientemente en su
totalidad o en parte para la disgregación de TiO_2 . Sin em-
15 bargo, la parte restante puede ser utilizada también en su
totalidad o parcialmente para otros fines, tales como por
ejemplo para la producción de abonos o para otros procesos
de lixiviación de minerales. La temperatura tiene que ser
elegida de modo que en el procedimiento, y en especial du-
20 rante la filtración, no se produzca ninguna reconversión del
sulfato de hierro pobre en agua de cristalización, ya forma-
do, en sulfato de hierro más rico en agua de cristalización.
La temperatura mínima es, dependiendo de la concentración
de ácido sulfúrico, de 10 - 50°C.

25 Una forma de realización preferente consiste en que
al menos una parte de la parte restante del producto filtra-
do concentrado es conducida a través del desdoblamiento tér-
mico, antes de emplearse en la disgregación de TiO_2 . Con ello
se aprovecha la concentración del ácido, necesaria en el pro-
30 cedimiento, para aliviar al desdoblamiento.

1 Una forma de realización preferente consiste en que
la concentración de ácido sulfúrico de la parte restante del
producto filtrado concentrado se eleva por aportación indi-
recta de calor. De este modo se puede realizar un nuevo au-
5 mento de la concentración del ácido sin el problema de aire
de escape.

Una forma de realización preferente consiste en que
la proporción cuantitativa de ácido residual a sulfato de
hierro rico en agua de cristalización, sólido, es de 0,5 -
10 0,9, de preferencia 0,7. En este intervalo se puede reali-
zar un tratamiento parcial de los productos residuales de
una instalación de TiO_2 a base de ilmenita, con reposición
de las pérdidas por el ácido sulfúrico adherido al sulfato
de hierro pobre en agua de cristalización, sólido.

15 Una forma de realización preferente consiste en que
la proporción cuantitativa de ácido residual a sulfato de
hierro rico en agua de cristalización, sólido, es de 1,5 -
2,5. En este intervalo se puede realizar un tratamiento com-
pleto de los productos residuales de una instalación de TiO_2
20 a base de ilmenita.

Una forma de realización preferente consiste en que
la proporción cuantitativa de mezcla de ácidos a sulfato de
hierro rico en agua de cristalización, sólido, es de al me-
nos 1, de preferencia de 2 - 3. En este intervalo existen
25 unas condiciones favorables respecto al ácido sulfúrico ad-
herido al sulfato de hierro pobre en agua de cristalización,
sólido, separado por filtración, y a su desdoblamiento, así
como al contenido de sales en el producto filtrado acuoso.

30 Una forma de realización preferente consiste en que
la concentración del ácido sulfúrico adherido al sulfato de

1 hierro pobre en agua de cristalización , sólido, separado por filtración, es de 30 - 60 % en peso. Con ello se logran condiciones favorables de funcionamiento, con un alivio considerable del desdoblamiento.

5 La invención se ilustra más detalladamente y a título de ejemplo con ayuda de ejemplos y con un esquema de flujo, estando representada la mezcla de ácidos, para la explicación, como instalación separada de mezcla de ácidos. El sulfato de hierro rico en agua de cristalización, sólido, se designa como "sal verde". La transformación del sulfato de hierro rico en agua de cristalización, en sulfato de hierro pobre en agua de cristalización, se designa como "deshidratación".

10

Ejemplo 1

15

En la disgregación de ilmenita noruega con ácido sulfúrico resultan, por tonelada de TiO_2 , 4 toneladas de sal verde y 8 toneladas de ácido sulfúrico residual.

20

La sal verde contiene 90% en peso de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y 5% en peso de humedad adherida, siendo el resto sulfatos metálicos hidratados. El ácido sulfúrico residual tiene la siguiente composición química:

$MeSO_4$	=	aproximadamente	15 %	en peso
H_2SO_4	=	"	21 %	en peso
H_2O	=	"	64 %	en peso

25

El ácido sulfúrico residual, 8000 kg/h, es alimentado desde el depósito de reserva 2, a través de la conducción 2a, a la instalación de concentración 3. Allí el ácido sulfúrico residual es concentrado por aportación de calor a 30,4 % en peso de H_2SO_4 , referido a la suspensión. A través de la conducción 3a, la suspensión, 5520 kg/h, es alimenta-

30

1 da a la instalación de mezcla de ácidos 4. A través de la
conducción 8a son introducidos 4480 kg/h más de ácido resi-
dual con 65 % en peso de H_2SO_4 , procedentes de la instala-
ción de concentración 8, a la instalación de mezcla de áci-
5 dos. De ello resulta una cantidad total de 10 000 kg/h con
una concentración de ácido sulfúrico de 45,9 % en peso, que
a través de la conducción 4a es transportada a la instala-
ción de deshidratación 5. A través de la conducción la son
alimentados 4000 kg/h de sal verde, procedentes del depósi-
10 to de almacenamiento, a la instalación de deshidratación, de
lo cual resulta una cantidad total de 14 000 kg/h. La pro-
porción cuantitativa de mezcla de ácidos a sal verde es de
2,5 : 1. La concentración de ácido sulfúrico, referida a
la suspensión, es de 32,8 % en peso, y el contenido de
15 $MeSO_4$ es de aproximadamente 230 g/kg.

En la instalación de filtración 6 se separa la sus-
pensión por filtración. La torta de filtración, alrededor
de 5200 kg/h, contiene junto a $MeSO_4 \cdot H_2O$, aproximadamente
30 % en peso de ácido sulfúrico adherido como H_2SO_4 al 44,3
20 % en peso y es introducida en la instalación de desdoblamien-
to 7.

El producto filtrado, alrededor de 8800 kg/h, es
concentrado, con aportación de calor, en la instalación de
concentración 8, desde 44,3 a 65 % en peso de H_2SO_4 .

25 De la cantidad total de alrededor de 6000 kg/h, una
parte, 4480 kg/h, es transportada a la instalación de mezcla
de ácidos a través de la conducción 8a, mientras que la par-
te restante, alrededor de 1520 kg/h, correspondientes a una
cantidad de ácido sulfúrico de alrededor de 990 kg/h, puede
30 ser utilizada para la disgregación de TiO_2 . Esta parte co-

1 rresponde a aproximadamente 50% del contenido de ácido sulfúrico libre contenido en el ácido sulfúrico residual.

La temperatura en la filtración fue de 40 - 50°C.

Ejemplo 2

5 Cantidad y composición del ácido sulfúrico residual y de la sal verde como en el ejemplo 1.

10 El ácido sulfúrico residual se concentra a 30,4 % en peso de ácido sulfúrico en la instalación de concentración 2. La suspensión resultante, 5.520 kg/h, se mezcla en la instalación de mezcla de ácidos, 4, con 480 kg/h de ácido al 65 por ciento procedente de 8. De ello resultan 6000 kg/h de suspensión con una concentración de ácido sulfúrico de 33,1 % en peso. Esta cantidad es introducida, con la sal verde procedente de 1, en la instalación de deshidratación. La cantidad total es por consiguiente de 10 000 kg/h, con una concentración de ácido sulfúrico de 19,9 % en peso, y con un contenido de sulfato metálico de 324 g/kg de suspensión. La proporción cuantitativa de mezcla de ácidos a sal verde es de 1,5 : 1.

20 Después de la filtración de esta suspensión en 6, el sulfato metálico monohidratado resultante, con ácido sulfúrico adherido, alrededor de 5200 kg/h, es sometido a un desdoblamiento térmico, mientras que el producto filtrado, alrededor de 4800 kg/h, con una concentración de ácido sulfúrico de 31,3 % en peso, es concentrado a 65 % en peso en 8. Una parte, 480 kg/h, de la cantidad de aproximadamente 2300 kg/h de ácido residual resultante en tal caso, es transportada a la instalación de mezcla de ácidos, mientras que la parte restante, alrededor de 1820 kg/h, asimismo con 65 % en peso de H_2SO_4 , puede ser introducida directamente en la

1 disgregación de TiO_2 . Con esta disposición puede ser directamente recuperado aproximadamente el 70% del contenido de ácido sulfúrico del ácido sulfúrico libre contenido en el ácido residual.

5 La temperatura en la filtración fue de 60 - 70°C.

Ejemplo 3

Cantidad y composición del ácido sulfúrico residual y de la sal verde como en el ejemplo 1.

10 El ácido sulfúrico residual es concentrado en la instalación 3, por aportación de calor, a 40,8 % en peso de H_2SO_4 , referido a la suspensión. La cantidad de 4120 kg/h de suspensión resultante en tal caso es transportada a la instalación de mezcla de ácidos 4. A esto se agregan, procedentes de 8, 5680 kg/h de ácido sulfúrico residual al 65
15 por ciento, resultando una cantidad total de 10.000 kg/h. La suspensión de ácido procedente de 4 y la sal verde procedente de 1 son transportadas a la instalación de deshidratación 5. De ello resulta una cantidad total de 14.000 kg/h, con 39,4 % en peso de H_2SO_4 y 230 g/kg de $MeSO_4$.

20 Después de la filtración en 6, se producen como torta de filtración alrededor de 5200 kg/h de $MeSO_4 \cdot H_2O$ con aproximadamente 30% en peso de ácido sulfúrico adherido. Esta cantidad es sometida a un desdoblamiento térmico.

25 El producto filtrado, alrededor de 8800 kg/h con 53 % en peso de H_2SO_4 , es concentrado, con aportación de calor, a 65 % en peso de H_2SO_4 en la instalación de concentración 8. Una parte, 5880 kg/h, de la cantidad de ácido residual resultante en tal caso es transportada a la instalación de mezcla de ácidos, mientras que la parte restante, al
30 rededor de 1300 kg/h, es introducida directamente en la dis-

1 gregación de TiO_2 . La cantidad de aproximadamente 840 kg/h de ácido sulfúrico utilizado directamente, corresponde a aproximadamente 50 % del contenido de ácido sulfúrico del ácido sulfúrico libre contenido en el ácido residual.

5 La temperatura en la filtración fue de 30 - 40°C.

Ejemplo 4

10 En esta disposición se sometió a tratamiento aproximadamente un 40 % de la cantidad de ácido sulfúrico residual que resultó en la disgregación de TiO_2 , correspondiente a 3300 kg/h. Esta cantidad corresponde al contenido de ácido sulfúrico que se pierde después de la filtración, en forma de ácido sulfúrico adherido a sulfatos metálicos monohidratados. La cantidad de sal verde, 4000 kg/h, y la composición permanecen como en el ejemplo 1.

15 El ácido sulfúrico residual es concentrado primero en 3 hasta 30,4 % en peso de H_2SO_4 , referido a la suspensión. La cantidad de 2280 kg/h resultante en este caso es mezclada en la instalación 4 con una cantidad de 7720 kg/h de ácido residual de 65 por ciento, procedente de la instalación 8. De este modo se forman 10 000 kg/h con una concentración de H_2SO_4 de 57,2 % en peso. Esta cantidad sirve para la deshidratación de 4000 kg/h de sal verde.

20 A partir de ello resultan 14 000 kg/h de suspensión con 40,8 % en peso de H_2SO_4 y 180 g/kg de sulfatos metálicos en la suspensión, que son filtrados en la instalación 6. La torta de filtración, 4100 kg/h, con 30 % en peso de ácido sulfúrico adherido, es introducida en la instalación de desdoblamiento 7. El producto filtrado resultante es concentrado a 65 % en peso de H_2SO_4 , y la cantidad total de 7720 kg/h es transportada a la instalación de mezcla de áci-

1

dos 4.

La temperatura en la filtración es de 40 - 50°C.

5

Las ventajas de la invención consisten principalmente en que es posible someter a tratamiento los ácidos residuales que contienen sales, resultantes en la disgregación de TiO_2 , y el sulfato de hierro rico en agua de cristalización, resultante, con un gasto y unos costos relativamente pequeños, y de un modo inócuo para el medio ambiente. En tal caso no se forma absolutamente ningún producto de desecho, y las materias primas contenidas pueden ser utilizadas en su totalidad de nuevo en el procedimiento propiamente dicho, o en parte en otros procedimientos, por lo que no se forma ningún producto de desecho. Aunque una parte del producto filtrado concentrado tenga que ser eliminada, porque no exista ninguna posibilidad de utilización, una gran parte de las sustancias de desecho es tratada y utilizada de nuevo de un modo inócuo para el medio ambiente.

10

15

20

25

30

20077

1

REIVINDICACIONES

5

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:

10

1ª.- Procedimiento para la preparación de ácido sulfúrico a partir del ácido sulfúrico residual que contiene

15

sulfato de hierro; que resulta al disgregar con ácido sulfúrico materiales que contienen TiO_2 , en el que sulfato de hierro rico en agua de cristalización se transforma en sulfato de hierro pobre en agua de cristalización por elevación

20

de la concentración de ácido sulfúrico, y se separa por filtración como material sólido, la concentración de ácido sulfúrico del producto filtrado acuoso se aumenta por evaporación de agua, una corriente parcial del producto filtrado

25

concentrado se añade al ácido sulfúrico residual, y se obtiene ácido sulfúrico a partir del sulfato de hierro pobre en agua de cristalización, sólido, separado por filtración, caracterizado porque el ácido residual se concentra, por aportación de calor, hasta una concentración de ácido sulfúrico de 25 - 55 % en peso, referido a la suspensión, se

30

mezcla con el producto filtrado concentrado con una concentración de ácido sulfúrico de 45 - 70 % en peso, referido al ácido exento de sales, en la mezcla de ácidos se ajusta una concentración de ácido sulfúrico de 30 - 65 % en peso, referido a la suspensión, la mezcla de ácidos se mezcla con sul-

1 fato de hierro rico en agua de cristalización, sólido, re-
sultante en la disgregación de TiO_2 , en la mezcla el sulfa-
to de hierro rico en agua de cristalización se transforma en
5 sulfato de hierro pobre en agua de cristalización, la solu-
ción resultante se filtra, se desdobla térmicamente el sul-
fato de hierro sólido, pobre en agua de cristalización se-
parado por filtración, con el ácido sulfúrico adherido en
un desdoblamiento, y se prepara ácido sulfúrico a partir de
10 los gases de desdoblamiento que contienen SO_2 , el producto
filtrado acuoso se concentra, por aportación de calor, has-
ta una concentración de ácido sulfúrico de 45 - 70 % en pe-
so, referido al ácido exento de sales, y al menos una par-
te del producto filtrado concentrado se utiliza para la mez-
cla de ácidos.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca-
caracterizado porque al menos una parte de la parte restante
del producto filtrado concentrado se conduce a través del
desdoblamiento térmico, antes del empleo en la disgregación
de TiO_2 .

20 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y
2ª, caracterizado porque la concentración de ácido sulfúri-
co de la parte restante del producto filtrado concentrado se
eleva por aportación indirecta de calor.

25 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a
3ª, caracterizado porque la proporción cuantitativa de áci-
do residual a sulfato de hierro rico en agua de cristaliza-
ción, sólido, es de 0,5 - 0,9, de preferencia 0,7.

30 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a
3ª, caracterizado porque la proporción cuantitativa de áci-
do residual a sulfato de hierro rico en agua de cristaliza-

1 ción, sólido, es de 1,5 - 2,5.

5 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la proporción cuantitativa de la mezcla de ácidos a sulfato de hierro rico en agua de cristalización sólido es como mínimo de 1, preferentemente de 2 - 3.

10 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque la concentración del ácido sulfúrico adherido al sulfato de hierro pobre en agua de cristalización, sólido, separado por filtración, es de 30 - 60 % en peso.

15 8ª.- Procedimiento para la preparación de ácido sulfúrico a partir del ácido sulfúrico residual que contiene sulfato de hierro.

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

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

20

Madrid, 27. JUL. 1977

P.A.

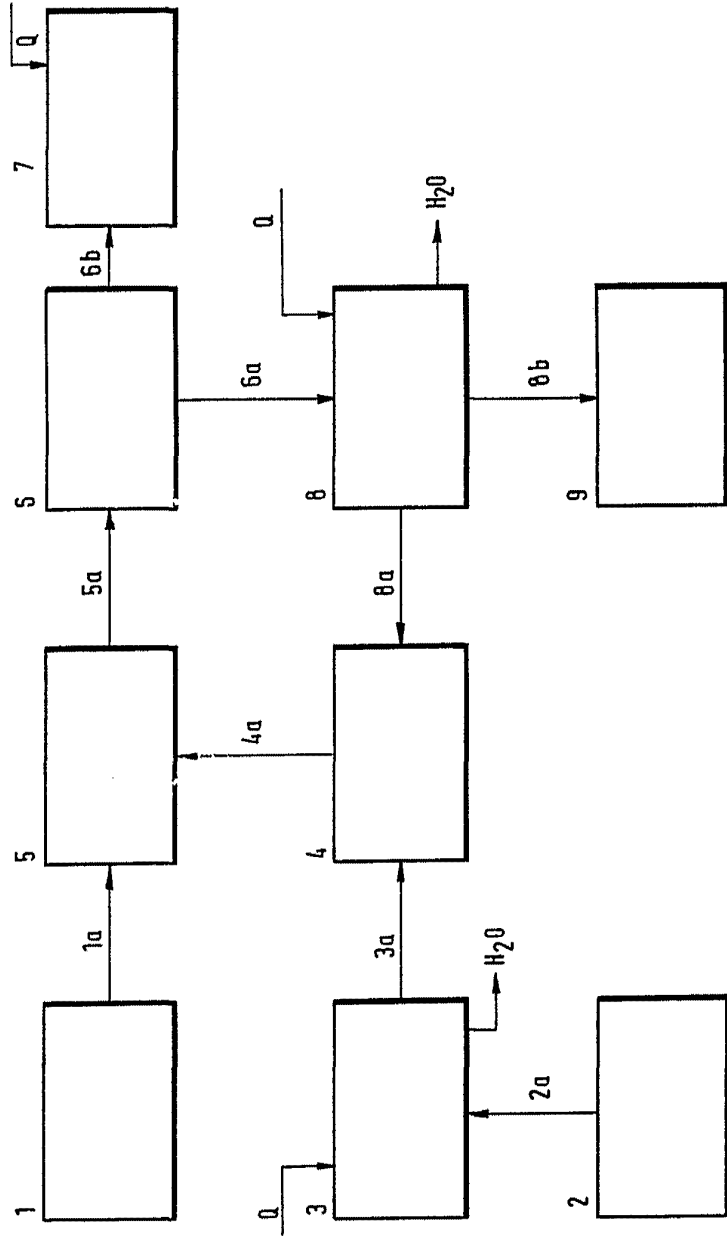
Alberto de Elizaburu
Per Poder

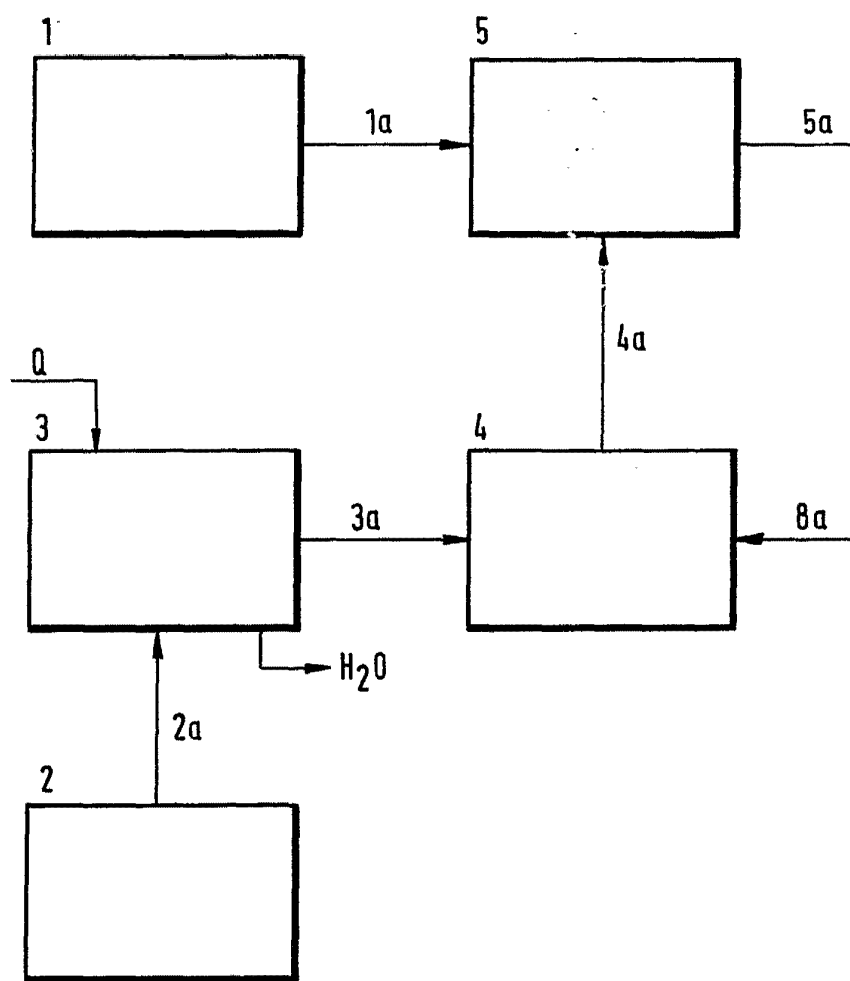
25

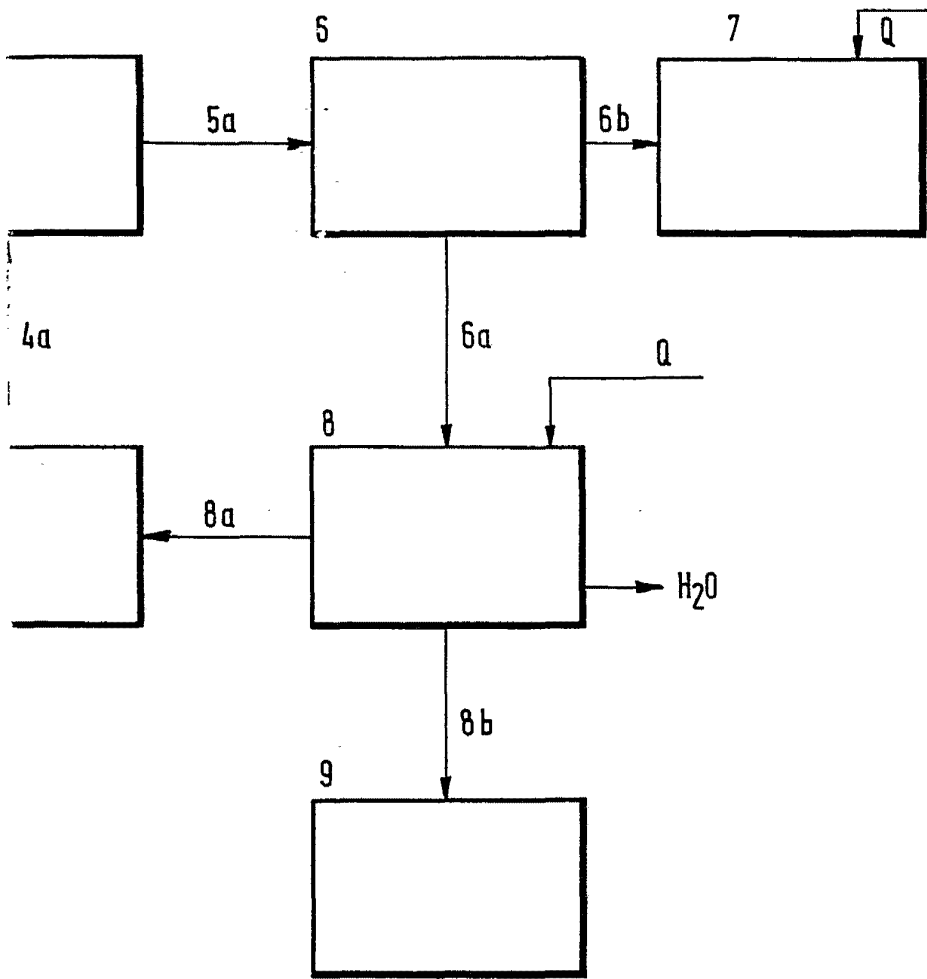
30

20077

VAL.-







Alberto de Eizaburu
Per Foden