

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 917 888**

51 Int. Cl.:

C01G 49/06 (2006.01)

C01G 49/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2015 PCT/EP2015/002454**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16091372**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2015 E 15813265 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2022 EP 3230211**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento subsiguiente del sulfato de hierro heptahidrato**

30 Prioridad:

09.12.2014 DE 102014018131

06.03.2015 EP 15000654

22.06.2015 DE 102015007890

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

12.07.2022

73 Titular/es:

KRONOS INTERNATIONAL, INC. (100.0%)

Peschstr. 5

51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

MEDVED, MITJA y

PIERAU, THOMAS

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 917 888 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento subsiguiente del sulfato de hierro heptahidrato

Campo de invención

5 La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento subsiguiente de sulfato de hierro heptahidrato a sulfato de hierro monohidrato y, opcionalmente, a óxidos de hierro o hidróxidos de hierro.

Antecedentes tecnológicos de la invención.

10 Se producen grandes cantidades de sulfato de hierro en la preparación de dióxido de titanio utilizando el llamado procedimiento de sulfato y en el decapado o corrosión de metales ferrosos. El sulfato de hierro se utiliza en diversas áreas, por ejemplo, como aditivo en la industria de alimentación animal y fertilizantes, en el tratamiento de aguas en plantas de tratamiento de aguas residuales, como agente reductor del cromato en el cemento o como materia prima para la preparación de óxido de hierro.

15 Básicamente, el sulfato de hierro procedente de procedimientos técnicos está disponible en 3 niveles de hidrato, como hepta-, tetra- o monohidrato. En la preparación antes mencionada de dióxido de titanio utilizando el procedimiento de sulfato y en el decapado o corrosión de metales ferrosos, el sulfato ferroso se presenta principalmente como heptahidrato. El sulfato de hierro heptahidrato tiene el mayor contenido de agua de los tres niveles de hidratos y es difícil de almacenar a temperaturas superiores a 25 °C porque se funde en su propia agua cristalina. El sulfato de hierro heptahidrato también tiene el contenido de hierro más bajo de cualquier forma de hidrato, lo que genera una serie de desventajas en las aplicaciones objetivo.

20 Por lo tanto, se han desarrollado varios procedimientos para seguir tratando el sulfato de hierro heptahidrato hasta niveles más bajos de hidratos.

25 La conversión del heptahidrato en tetrahidrato o monohidrato se realiza hoy en día a escala industrial principalmente mediante varios tipos de secado térmico. Sin embargo, la desventaja de este procedimiento es el consumo de energía relativamente alto, que corresponde al menos al calor de vaporización del agua de cristalización a eliminar. Alternativamente, puede aplicarse un procedimiento de fusión según DE 1 230 409, en el que el sulfato de hierro heptahidrato se calienta hasta 95 °C para que se funda en su agua cristalina y se precipita y se separe el sulfato de hierro monohidrato. Este procedimiento usa menos energía que el secado térmico, pero alrededor del 25% en peso de sulfato de hierro permanece en las aguas madres, dependiendo del comportamiento de solubilidad en el sistema agua-sulfato de hierro.

30 Por la publicación DE 1 546 076 se conoce un procedimiento para regenerar una solución cáustica gastada, en el que se añade sulfato de hierro monohidrato a la solución cáustica usada, después de lo cual se forma sulfato de hierro heptahidrato, que se separa como un sólido. El heptahidrato recuperado puede luego calentarse de 100 °C a 200 °C para volver a formar monohidrato de sulfato ferroso, que se devuelve al procedimiento. La publicación DE 1 546 076 no se ocupa de ajustar el contenido de humedad residual del sulfato de hierro monohidrato producido.

35 Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento para el tratamiento subsiguiente de sulfato de hierro heptahidrato que al menos supere las desventajas de la técnica anterior.

Planteamiento del objetivo y breve descripción de la invención.

40 La invención se basa en el objeto de especificar un procedimiento para el tratamiento subsiguiente de sulfato de hierro heptahidrato a sulfato de hierro monohidrato y, opcionalmente, a otros compuestos de hierro, que sea energéticamente eficiente y se caracterice por una alta recuperación de compuestos de hierro y haga posible un contenido de humedad residual controlable y contenido de hierro (III) en el producto de sulfato de hierro monohidrato producido lo permite.

El objeto se logra mediante un procedimiento para el tratamiento subsiguiente de sulfato de hierro heptahidrato, caracterizado por las siguientes etapas del procedimiento:

- a) formar una solución o suspensión acuosa de sulfato de hierro heptahidrato en un recipiente (mezcla I),
- 45 b) Transportar la mezcla I a un primer recipiente a presión y calentar la mezcla I a una temperatura T1 que está por encima del punto de ebullición de la mezcla I a presión atmosférica, formándose una presión P1 y formándose sulfato de hierro monohidrato como un sólido y una solución II,
- c) separar el sulfato de hierro monohidrato sólido de la solución II en un segundo recipiente a presión a una temperatura T2 y una presión P2, formándose un sulfato de hierro monohidrato sólido separado, que comprende sulfato de hierro monohidrato y la solución adherente II,
- 50 d) transportar el sulfato de hierro monohidrato sólido separado a un tercer recipiente a presión con una presión P3, donde P3 es menor que P2 y donde la temperatura del sulfato de hierro monohidrato sólido que ingresa al tercer recipiente a presión está por encima de la temperatura de ebullición de la Solución II en la presión P3 y donde en

el transcurso de la etapa d) la temperatura del sulfato de hierro monohidrato sólido cae a una temperatura T3 que corresponde a la presión P3.

Otros desarrollos ventajosos de la invención se especifican en las reivindicaciones dependientes.

Figuras

- 5 Figura 1: Curva de solubilidad del sulfato de hierro en agua (según: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, system no. 59 "Eisen", parte B-entrega 2, 8ª. edición 1930, p. 401)
- Figura 2: Curva de solubilidad del sulfato de hierro en agua según la figura 1, ampliada con otros puntos de medición hasta aprox. 160 °C
- Figura 3: Diagrama de flujo esquemático de una realización del procedimiento según la invención

10 Descripción de la invención

Todos los datos divulgados en lo sucesivo con respecto a temperatura, presión, concentración en peso, etc. han de entenderse de modo que estén comprendidos todos los valores que se encuentran en el rango de la exactitud de medición respectiva conocida por el experto en la materia.

- 15 El procedimiento según la invención se basa en el conocimiento de que la solubilidad del sulfato de hierro en agua disminuye por encima de una temperatura del orden de los 60 °C (figura 1). Dentro del alcance de la invención, se llevaron a cabo investigaciones sobre el comportamiento de la solubilidad del sulfato de hierro en agua a temperaturas superiores a 110 °C hasta aproximadamente 160 °C y a la presión correspondiente. La figura 2 muestra los valores de análisis correspondientes (puntos) y el curso de la curva de solubilidad determinado a partir de ellos como una línea discontinua. La figura 2 muestra que, a una temperatura superior a aproximadamente 135 °C, la solubilidad del sulfato de hierro es menor que la solubilidad a una temperatura de 5 °C, lo que representa el límite inferior de la temperatura de enfriamiento que puede realizarse prácticamente en los sistemas técnicos. Normalmente, sin embargo, sólo se alcanzan temperaturas mínimas de aproximadamente 15 °C con la ayuda de sistemas de refrigeración por evaporación con un gasto de energía razonable, en los que la solubilidad del sulfato de hierro es de aproximadamente el 18% en peso y, por lo tanto, el 18% en peso de sulfato de hierro permanece en la solución (licor madre) (ver figura 1).

- 25 De acuerdo con la presente invención, las soluciones acuosas de sulfato de hierro y/o las suspensiones de sulfato de hierro se calientan en un recipiente a presión por encima de la temperatura de ebullición que se produce a la presión atmosférica. La solubilidad del sulfato de hierro disminuye al aumentar la temperatura y se precipita el sulfato de hierro monohidrato. Como es bien sabido, el aumento de la temperatura va acompañado de un aumento de la presión.

- 30 En una realización particular de la invención, la solución se calienta por encima de 110 °C, en particular de 135 °C a 300 °C y particularmente preferiblemente de 140 °C a 160 °C. La temperatura de 160 °C se alcanza, por ejemplo, a una presión de aproximadamente 6 bar, que suele estar disponible como estándar en plantas químicas en forma de vapor. Las investigaciones dentro del alcance de la presente invención han demostrado que la solubilidad del sulfato de hierro es de aproximadamente 10 a 12% en peso a 140 °C y de aproximadamente 4 a 6% en peso a 160 °C y, por lo tanto, es significativamente menor que en el caso de los procedimientos conocidos basados en un procedimiento de fusión.

- 35 En la figura 3 se muestra un diagrama de flujo esquemático de una realización del procedimiento según la invención.

En una primera etapa (etapa a), se prepara en un recipiente (1) una solución y/o una suspensión acuosa de sulfato de hierro heptahidrato (mezcla I). La solución/suspensión de sulfato de hierro está saturada o preferentemente sobresaturada.

- 40 La mezcla I se transporta a un primer recipiente a presión que se puede calentar (autoclave) (2) (etapa b). En este caso, la mezcla I se calienta a una temperatura T1 que se encuentra por encima del punto de ebullición a presión atmosférica, preferiblemente por encima de 110 °C, en particular de 135 °C a 300 °C y de manera especialmente preferida a 140 °C a 160 °C. Debido a la realización resistente a la presión, se forma una sobrepresión P1 correspondiente a la respectiva temperatura T1. De acuerdo con la solubilidad decreciente del sulfato de hierro en agua a altas temperaturas, se precipita el sulfato de hierro monohidrato.

- 45 A esto le sigue la separación (3) del sulfato de hierro monohidrato (etapa c), quedando una solución baja en sulfato de hierro, denominada licor madre (solución II) (5).

- 50 Para separar el sulfato de hierro monohidrato precipitado se pueden utilizar diversos aparatos conocidos por los expertos en la materia, por ejemplo, un ciclón o un filtro, preferentemente un filtro a presión o un filtro de tambor al vacío o una centrifuga decantadora o un filtro de cartucho, en cuyo caso todos los aparatos de filtración pueden ejecutarse de modo resistente a la presión.

Debido al procedimiento, las aguas madres (solución II) en forma de agua intersticial y humedad residual permanecen adheridas al sulfato de hierro monohidrato sólido separado.

En una realización de la invención, la separación tiene lugar a una temperatura T2 y una presión P2, correspondiendo T2 a la temperatura T1 y P2 a la presión P1, de manera que se evita en la medida de lo posible la redisolución del sulfato de hierro monohidrato separado.

5 En una realización alternativa de la invención, la separación tiene lugar a una temperatura T2 y una presión P2, siendo T2 superior a T1 y P2 superior a P1. La temperatura elevada T2 puede lograrse, por ejemplo, introduciendo vapor sobrecalentado y/o un gas caliente en el aparato de filtración. El vapor sobrecalentado y/o el gas caliente se hace pasar preferentemente a través de la torta de filtración húmeda. La temperatura T2 y la presión P2 prevalecen entonces en la torta de filtración de sulfato de hierro monohidrato.

10 De esta forma, se puede controlar el contenido de humedad residual del producto sulfato de hierro monohidrato. La introducción de vapor sobrecalentado y/o un gas caliente a través de la torta de filtración húmeda y el aumento de temperatura asociado en la torta de filtración conduce a la evaporación del licor madre (solución II) que se adhiere al sulfato de hierro monohidrato sólido en forma de agua intersticial y humedad residual. Si los licores madre adheridos se concentran y/o expulsan por evaporación, al mismo tiempo se cristaliza más sulfato de hierro monohidrato debido al aumento de temperatura. Como resultado, se logra un mayor rendimiento de sólidos de sulfato de hierro monohidrato
15 y un contenido de humedad residual objetivo en la torta de filtración obtenida de esta manera.

Además, durante la introducción del vapor sobrecalentado y/o un gas caliente, se forman pequeños cristales individuales en la superficie del sólido de sulfato de hierro monohidrato cristalino grueso que ya se ha formado debido a la cristalización adicional del sulfato de hierro monohidrato disuelto en el licor madre adherido (solución II). Estos contribuyen a la aglutinación del sólido de sulfato de hierro monohidrato cristalino grueso, lo que conduce a una
20 aglomeración previa del sólido que es ventajosa para el tratamiento subsiguiente del producto. Es ventajoso que debido al efecto relativamente breve del vapor sobrecalentado y/o de un gas caliente sobre el sólido, solo se calienta el espacio de vapor o gas además del sólido mismo y el líquido o la suspensión (licores madre), si está en el aparato, no se calienta, lo que conduce a un ahorro de energía adicional.

El vapor sobrecalentado y/o el gas caliente se introducen preferentemente a una temperatura por encima del punto de ebullición de los licores madre a la presión reinante. Como regla general, un sobrecalentamiento de hasta 5 °C por encima de la temperatura T1 es suficiente para lograr un efecto ventajoso para controlar la humedad residual. Desde el punto de vista energético, ha demostrado ser ventajoso un sobrecalentamiento de hasta 100 °C, preferentemente hasta 60 °C y de forma especialmente preferente hasta 20 °C por encima de la temperatura T1.

En una realización especial de la invención, el dispositivo de separación (3) está integrado en el primer recipiente a presión (2). En este caso, por ejemplo, el primer recipiente a presión (2) puede ser un filtro de tambor resistente a la presión que se puede calentar. Los aparatos apropiados son conocidos por los expertos en la técnica.

En esta realización incluso es posible controlar el contenido de humedad residual del producto de sulfato de hierro monohidrato introduciendo vapor sobrecalentado y/o un gas caliente en el aparato y poniendo en contacto con el sólido durante la separación (3), que tiene lugar después de la formación finalizada del sulfato de hierro monohidrato sólido en la mezcla I (etapa b), de manera que en el sólido prevalece una temperatura T2 aumentada y una presión P2 correspondiente aumentada en comparación con T1 y P1.

Para un mayor ajuste del contenido de humedad residual, el sólido de sulfato de hierro monohidrato húmedo separado se transporta a través de una esclusa de presión a otro recipiente a presión (4) (etapa d), en el que prevalece una presión P3, que es menor que la presión que prevalece en la etapa c). La temperatura del sulfato de hierro monohidrato sólido introducido en el recipiente a presión adicional (4) está por encima de la temperatura de ebullición correspondiente de los licores madre (solución II) a la presión predominante P3. Como resultado, se efectúa una evaporación por despresurización del agua de los licores madre adheridos al sólido y se cristaliza más sulfato de hierro monohidrato. Finalmente, se extrae el producto sulfato de hierro monohidrato (6). El contenido de humedad residual del producto de sulfato de hierro monohidrato (6) producido de esta manera puede controlarse controlando la reducción de la presión a P3 y la temperatura correspondiente resultante T3 en el otro recipiente a presión (4).
45

En otra forma de realización de la invención, también es posible un control adicional del contenido de humedad residual del sulfato de hierro monohidrato porque el otro recipiente a presión (4) se puede calentar directa o indirectamente, de modo que la temperatura T3 se puede mantener constante o se puede ajustar una temperatura más alta calentando. De esta manera, se pueden evaporar más licores madre adheridos de manera más eficiente y se puede lograr un contenido de humedad residual aún más bajo del sulfato de hierro monohidrato (6). De esta manera, de acuerdo con el comportamiento de solubilidad también se cristaliza más sulfato de hierro monohidrato a partir de los licores madre aún adheridos, como resultado de lo cual el rendimiento aumenta de nuevo y tiene lugar la aglomeración previa descrita anteriormente.

El producto de sulfato de hierro monohidrato (6) producido como se describe anteriormente tiene preferiblemente un contenido de humedad residual de no más del 20% en peso, en particular no más del 10% en peso y particularmente preferiblemente no más del 5% en peso, con respecto a la masa total del producto. La humedad se determina como agua libre por secado a 105 °C hasta peso constante.

El producto de sulfato de hierro monohidrato (6) obtenido se puede aglomerar opcionalmente por procedimientos convencionales, dado el caso utilizando ligantes conocidos como agua o solución de sulfato de hierro y/o ligantes orgánicos, por ejemplo, a base de sacáridos o carboximetilcelulosa.

5 Alternativamente, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de tal manera que el producto sulfato de hierro monohidrato producido tiene un contenido mínimo de hierro trivalente. El hierro trivalente se puede formar durante el procedimiento cuando prevalecen las condiciones oxidantes. Además, el producto de sulfato de hierro monohidrato puede contener hierro trivalente si el material de partida sulfato de hierro heptahidrato ya contiene hierro trivalente. La formación de hierro trivalente puede tener lugar, por ejemplo, durante la preparación de la mezcla I (1), durante la cristalización del sulfato de hierro monohidrato en el primer recipiente a presión (2), durante la separación del sulfato de hierro monohidrato de los licores madre. (3) o durante el tratamiento en el otro recipiente de presión (4).

Son posibles varias medidas, ejecutadas individualmente o juntas, para minimizar el contenido de hierro trivalente en el producto de sulfato de hierro monohidrato:

- Adición de hierro metálico u otros agentes reductores adecuados en la preparación de la mezcla I (1) y/o en la formación de sulfato de hierro monohidrato sólido (2),
- 15 – Adición de ácidos (por ejemplo, ácido sulfúrico) u otras sustancias para inhibir la oxidación en la preparación de la mezcla I (1) y/o en la formación de sulfato de hierro monohidrato sólido (2),
- Suministro de gas no oxidante como nitrógeno o vapores como vapor en la preparación de la mezcla I (1), la formación de sulfato de hierro monohidrato sólido (2), la separación (3) o el tratamiento en el otro recipiente a presión (4).

20 Por ejemplo, la mezcla I, que se produce en la primera etapa (etapa a), contiene ácido sulfúrico. La concentración de ácido sulfúrico en la mezcla I puede ser de hasta un 60% en peso de ácido sulfúrico. Para la realización técnica, la concentración de ácido sulfúrico en la mezcla I está ventajosamente en el intervalo de hasta un máximo del 35% en peso, preferentemente hasta el 20% en peso, en particular hasta el 10% en peso y de forma especialmente preferente entre 0,1 y 4,0% en peso. -%. Dado que, como es sabido, la solubilidad del sulfato de hierro disminuye al aumentar las concentraciones de ácido sulfúrico (ver figura 1), esta realización particular da como resultado un mayor rendimiento de sulfato de hierro monohidrato, por un lado, y por otro lado una proporción menor del hierro disuelto permanece en los licores madre (solución II). Además, la presencia de ácido sulfúrico inhibe parcial o completamente la oxidación no deseada del hierro divalente tanto en la preparación de la mezcla I (etapa a) como en la formación de sulfato de hierro monohidrato sólido (etapa b) y en la separación del sulfato de hierro monohidrato.

30 Además, a la mezcla I se pueden añadir otros aditivos inhibidores de la oxidación, como sulfito de sodio o, por ejemplo, ácido sulfuroso o ácido sulfúrico, ditionito de sodio, tiosulfato de sodio, hidroximetanosulfonato de sodio y, por ejemplo, ácido ascórbico o ácido sórbico. La cantidad de aditivo se encuentra generalmente por debajo del 5% en peso, preferentemente por debajo del 3% en peso y de forma especialmente preferente por debajo del 1% en peso, con respecto a la masa total de la mezcla I.

35 El producto de sulfato de hierro monohidrato tiene preferiblemente un contenido de hierro trivalente de no más del 10% en peso, en particular no más del 3% en peso y particularmente preferiblemente menos del 1% en peso, con respecto al hierro total.

En una realización particular, la solución II (5) puede devolverse al menos parcialmente al contenedor (1).

40 En una realización más desarrollada de la invención, el contenido de hierro que queda en la solución II (5) también se recupera en gran medida. Para ello, la solución II (5), que no se devolvió al recipiente (1), se transporta a un reactor de oxidación. En una realización especial, el reactor de oxidación está diseñado para ser resistente a la presión y funciona con aire u oxígeno. Además, se pueden añadir aditivos como sales (p. ej., NaCl) y/o sustancias alcalinas (p. ej., NaOH) y/o catalizadores de oxidación, por ejemplo, a base de óxidos (p. ej., óxido de cerio, óxido de manganeso), para apoyar la oxidación. La temperatura se fija preferentemente por encima de 25 °C, más preferentemente de 70 °C a 300 °C, y lo más preferentemente de 140 °C a 160 °C. Durante la oxidación, se forman hidróxidos de hierro u óxidos de hierro en forma sólida y una solución III que después de la separación de los sólidos está casi sin hierro. En el contexto de la invención, "casi sin hierro" significa un contenido total de hierro inferior al 0,5% en peso.

50 El sulfato de hierro monohidrato obtenido según la invención se puede utilizar de forma conocida, por ejemplo, como aditivo en la industria de piensos y fertilizantes, en el tratamiento de aguas, como agente reductor en general y en particular para reducir el cromo en el cemento. También existe la opción de tratamiento subsiguiente en pigmentos de óxido de hierro o la preparación de ácido sulfúrico mediante un procedimiento de tostado.

El óxido de hierro o hidróxido de hierro preparado según la invención se puede utilizar generalmente en procedimientos de desulfuración y también se puede utilizar para la preparación de pigmentos de óxido de hierro o para la preparación de arrabio.

Ejemplos:

A continuación, el procedimiento de acuerdo con la invención se presentará a modo de ejemplo sobre la base de balances de materia, sin que por ello se pretenda ninguna restricción de la invención.

Ejemplo 1:

5 Primero, se prepara una solución acuosa supersaturada de sulfato de hierro heptahidrato a partir de 1000 kg de sulfato de hierro heptahidrato y 180 kg de agua, cuya solución tiene un contenido de sulfato de hierro de aproximadamente 41% en peso y un contenido de hierro calculado de aproximadamente 180 kg (mezcla I). La concentración de ácido sulfúrico es del 0,6% en peso.

10 La mezcla I se calienta a 65 °C y se transporta a un recipiente a presión que se puede calentar. La temperatura en el recipiente a presión se aumenta a 160 °C, estableciéndose una presión de aproximadamente 6 bares. De acuerdo con la curva de solubilidad, el sulfato de hierro monohidrato precipita como un sólido durante el calentamiento en una cantidad de aproximadamente 522 kg, que corresponde a aproximadamente 172 kg de hierro.

15 El sulfato de hierro monohidrato se separa como una torta de filtración en condiciones de presión y temperatura aumentadas con licor madre adherido en un filtro de tambor rotatorio resistente a la presión. Queda una solución baja en hierro en una cantidad de aproximadamente 658 kg con un contenido de hierro de aproximadamente 8 kg (solución II). El contenido de humedad residual del sulfato de hierro monohidrato separado es del 15% en peso y el contenido de hierro trivalente es inferior al 1,7% en peso.

20 Al despresurizar posteriormente hasta la presión ambiental en un tornillo mezclador que se puede calentar con vapor, el contenido de humedad residual se reduce al 8% en peso como resultado del inicio de la evaporación asistida por despresurización.

25 Para reducir aún más el contenido de hierro de la solución II en una etapa adicional, se agrega una solución de NaCl aproximadamente al 36% a la solución II. La cantidad de NaCl añadida, 85 kg, se calcula a partir de la cantidad estequiométricamente necesaria, en base al contenido de sulfato en los licores madre, y se utiliza en un exceso del 10%. A continuación, la solución II que contiene NaCl se transporta a un reactor de oxidación resistente a la presión y calentado. La adición de aire caliente oxida los componentes de hierro presentes en la solución II. Bajo las condiciones de alrededor de 140 a 160 °C y alrededor de 5 a 6 bar y un grado de conversión de alrededor del 80%, se forman el hidróxido de hierro y el óxido de hierro (Fe₂O₃) como un sólido en una cantidad de aproximadamente 10 kg (con respecto al óxido de hierro) correspondiente a aproximadamente 6 kg de hierro.

30 Queda una cantidad de aproximadamente 796 kg de agua residual (solución III) con una cantidad de aproximadamente 2 kg de hierro disuelto, lo que corresponde a un contenido de hierro de aproximadamente 0,25% en peso.

El procedimiento según la invención permite así convertir aproximadamente el 96% en peso del hierro del sulfato de hierro heptahidrato utilizado originalmente en sulfato de hierro monohidrato y, en una realización especial, recuperar aproximadamente un 3% en peso adicional de hierro como óxido de hierro o hidróxido de hierro.

Ejemplo 2:

35 Si se modifican las condiciones del ejemplo 1 de manera que la concentración de ácido sulfúrico en la suspensión de partida se ajusta al 2,2% en peso, se alcanza un contenido de hierro trivalente en el sulfato de hierro monohidrato inferior al 0,9% en peso.

Ejemplo 3:

40 Las condiciones del ejemplo 1 se cambian de tal manera que la torta de filtración en el filtro de tambor rotatorio se somete a vapor sobrecalentado a 15 °C. Como resultado, el contenido de humedad residual del sulfato de hierro monohidrato separado se reduce al 9% en peso antes de que se despresurice. Durante la subsiguiente despresurización a la presión ambiental en un tornillo mezclador, la humedad residual se reduce a un 4% en peso como resultado de la evaporación instantánea.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento subsiguiente de sulfato de hierro heptahidrato, que comprende las siguientes etapas procedimentales:
 - a) formar una solución o suspensión acuosa de sulfato de hierro heptahidrato en un recipiente (Mezcla I);
 - 5 b) transportar la Mezcla I a un primer recipiente a presión y calentar la Mezcla I a una temperatura T1 que está por encima de la temperatura de ebullición de la Mezcla I a presión atmosférica, en cuyo caso se forma una primera presión P1 y se forman el sulfato de hierro monohidrato como un sólido y una solución II;
 - c) separar el sulfato de hierro monohidrato sólido de la solución II en un segundo recipiente a presión a una temperatura T2 y una presión P2 para formar un sulfato de hierro monohidrato sólido separado que comprende sulfato de hierro monohidrato y una solución adherida II;
 - 10 d) transportar el sulfato de hierro monohidrato sólido separado a un tercer recipiente a presión que tiene una presión P3, donde P3 es menor que P2 y donde la temperatura del sulfato de hierro monohidrato sólido que ingresa al tercer recipiente a presión está por encima de la temperatura de ebullición de la solución II a la presión P3, y en donde en el transcurso de la etapa d) la temperatura del sulfato de hierro monohidrato sólido cae a una temperatura T3 correspondiente a la presión P3.
 - 15
2. El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado por que

en la etapa b) el calentamiento se lleva a cabo por encima de 110 °C, en particular de 135 °C a 300 °C, más preferiblemente de 140 °C a 160 °C.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que

20 en la etapa c) se introduce vapor sobrecalentado o un gas caliente que tiene una temperatura de al menos T1.
4. El procedimiento de la reivindicación 3, caracterizado por que

el vapor sobrecalentado o gas caliente está a una temperatura que no supera los 100 °C, preferentemente no supera los 60 °C y más preferentemente no supera los 20 °C por encima de T1.
5. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que

25 el segundo recipiente a presión es que se puede calentar.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado por que

el tercer recipiente a presión es que se puede calentar.
7. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que

el primer recipiente a presión y el segundo recipiente a presión son el mismo recipiente a presión; y/o
- 30 la etapa c) se lleva a cabo a una temperatura T2 y una presión P2, donde T2 corresponde al menos a T1 y P2 corresponde al menos a P1; y/o

al final de la etapa d) el sulfato de hierro monohidrato sólido tiene un contenido de humedad residual de como máximo 20% en peso, preferiblemente como máximo 10% en peso y en particular como máximo 5% en peso con respecto a la masa total del sólido; y/o
- 35 al final de la etapa d) el sulfato de hierro monohidrato sólido tiene un contenido de hierro trivalente de como máximo 10% en peso, preferiblemente como máximo 3% en peso y en particular como máximo 1% en peso con respecto al contenido total de hierro.
8. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que siguiendo la etapa d), se aglomera el sulfato de hierro monohidrato sólido.
- 40 9. El procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que

en la aglomeración se utiliza un aglutinante inorgánico u orgánico.
10. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la solución II se devuelve al menos parcialmente al recipiente de la etapa a).
- 45 11. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que las siguientes etapas del procedimiento siguen a la etapa del procedimiento d):

- e) transportar la solución II a un reactor de oxidación y suministrar aire u oxígeno y opcionalmente aditivos,
- f) fijar una temperatura en el intervalo por encima de 25 °C, en particular de 70 °C a 300 °C, más preferiblemente de 140 °C a 160 °C, y precipitar óxido de hierro y/o hidróxido de hierro y formar una solución casi sin hierro III,
- g) separar el óxido de hierro y/o el hidróxido de hierro.

- 5 12. El procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que en la etapa e) se utilizan como aditivo sales o sustancias alcalinas o catalizadores de oxidación.
- 13. El procedimiento según la reivindicación 11 o 12, caracterizado por que el reactor de oxidación es resistente a la presión y opcionalmente que se puede calentar.
- 10 14. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que el sulfato de hierro monohidrato se utiliza en los siguientes campos:
piensos, fertilizantes, tratamiento de aguas, agente reductor, por ejemplo, para la reducción de cromato en cemento, preparación de pigmento de óxido de hierro, preparación de ácido sulfúrico mediante tostado.
- 15 15. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones 11 a 13 caracterizado por que el óxido de hierro y el hidróxido de hierro se utilizan en procedimientos de desulfuración o se someten a un tratamiento subsiguiente para obtener pigmentos de óxido de hierro o arrabio.

Figura 1

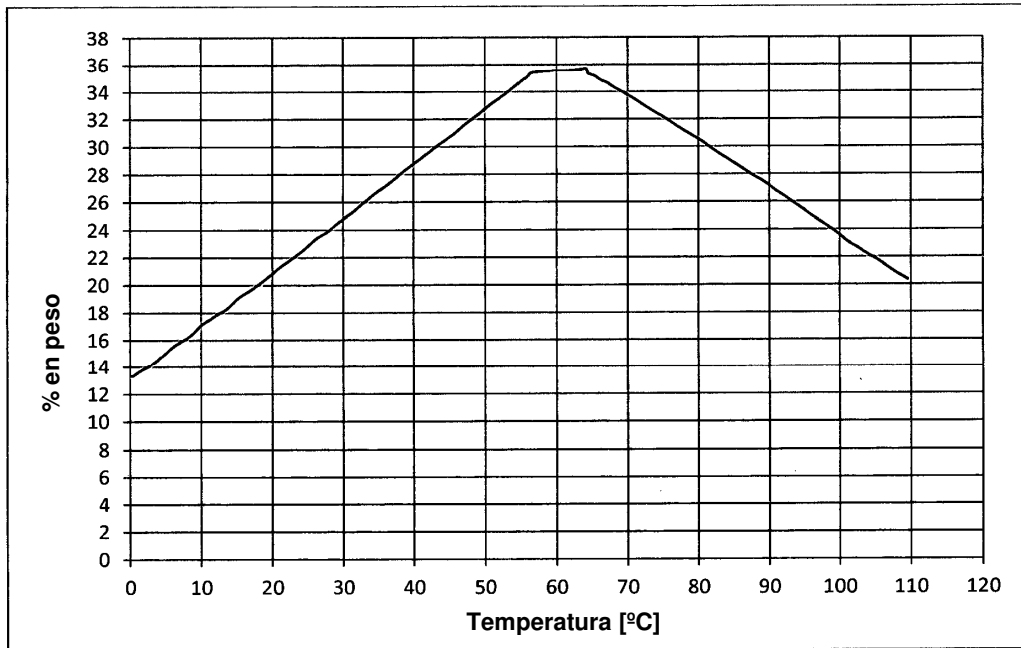
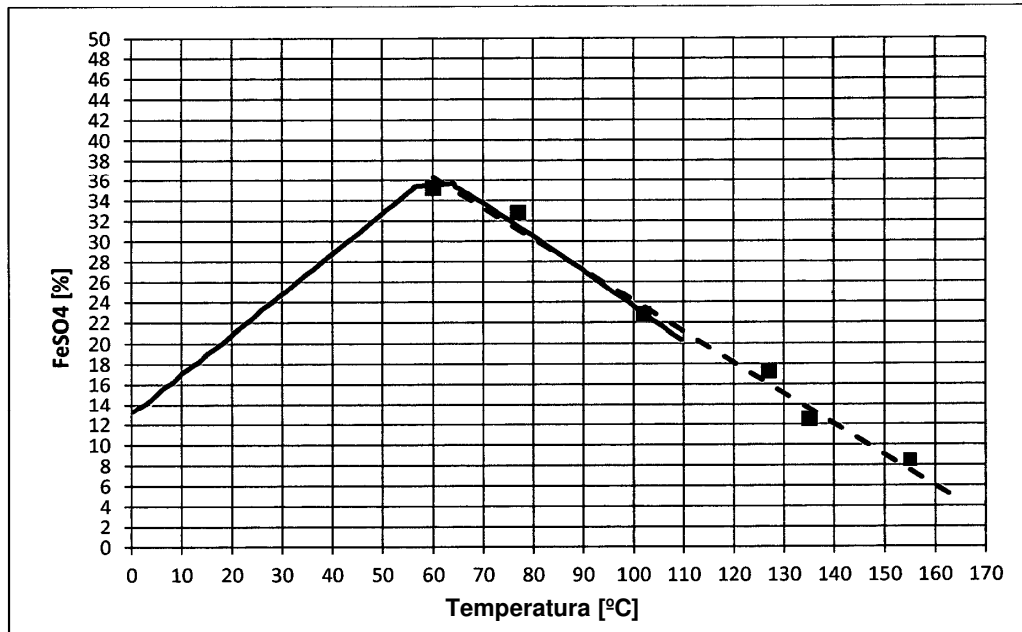


Figura 2



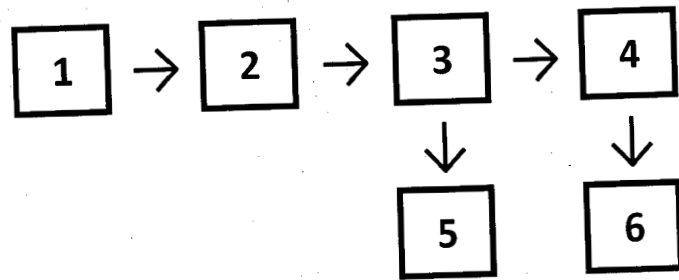


Figura 3