



PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 712 722**

(g)int. Cl.:

**C25C 1/06** (2006.01)  
**C25D 3/20** (2006.01)  
**C22B 7/00** (2006.01)  
**C25D 17/00** (2006.01)  
**C25D 17/12** (2006.01)  
**C23G 1/36** (2006.01)  
**C23F1/16** (2006.01)  
**C22B 3/44** (2006.01)  
**C22B 3/08** (2006.01)  
**C22B 3/04** (2006.01)



TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

- ② Fecha de presentacion y numero de la solicitud internacional: 14.04.2009 PCT/CA2009/000471
- ② Fecha y numero de publicacion internacional: 15.10.2009 WO09124393
- ② Fecha de presentacion y numero de la solicitud europea: 14/04/2009 E:09730372(1)
- ② Fecha y numero de publicacion de la concesion europea: 05.12.2018 EP\*22688522

(§4) Título: Procedimiento electroquímico para la recuperación de valores de hierro metálico y ácido sulfúrico a partir de desechos de sulfatos ricos en hierro, residuos de minería y licores decapantes

(30) Prioridad:

11.04.2008 US 44282

⑤ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
14.05.2019

③ Titular/es:

ELECTROCHEM TECHNOLOGIES & MATERIALS  
 INC. (100.0%)  
 2037 Aird Avenue, Suite 201  
 Montreal, Quebec H1V 2V9, CA

② Inventor/es:

CARDARELLI, FRANCOIS

(70) Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 712 722 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; solo 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):

## DESCRIPCION

Procedimiento electroquímico para la recuperación de valores de hierro metálico y ácido sulfúrico a partir de desechos de sulfatos ricos en hierro, residuos de minería y licores decapantes

### Campo

La presente invención se refiere a un procedimiento electroquímico para la recuperación de valores de hierro metálico, aleaciones ricas en hierro, oxígeno y ácido sulfúrico a partir de desechos de sulfatos de metal ricos en hierro. Mas específicamente, pero no exclusivamente, la presente invención se refiere a un procedimiento electroquímico para la recuperación de hierro metálico, aleaciones ricas en hierro, oxígeno y ácido sulfúrico a partir de desechos de sulfatos de metal ricos en hierro tales como caparrosa, licores de sulfato ricos en hierro, licores de lixiviación de ácido sulfúrico gastados, licores decapantes o cualquier otra disolución o licor de sulfato de metal rico en hierro tal como los generados como subproductos en las industrias minera, metalúrgica, química y de pigmentos de dióxido de titanio.

### Antecedentes

En la fabricación de pigmentos de dióxido de titanio blancos mediante el procedimiento de sulfato, una materia prima rica en titanio (por ejemplo, ilmenita, escoria de titanio) se seca en primer lugar hasta un contenido de humedad de menos del 0,1% en peso. Entonces, el material de partida seco se muele en un molino de bolas hasta un tamaño de partícula medio de aproximadamente 40 µm. Si se usa escoria de titanio, la insignificante cantidad de hierro metálico libre se elimina mediante separación magnética para evitar que se desprenda gas hidrógeno peligroso durante la posterior digestión.

Posteriormente se realiza una etapa de digestión discontinua en la que el material molido (por ejemplo, ilmenita, escoria de titanio, o una combinación) se mezcla con ácido sulfúrico concentrado (el 93-98% en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). El índice de acidez (la razón en masa de ácido sulfúrico respecto al material de partida) se elige de modo que la razón final de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con respecto a TiO<sub>2</sub> en una etapa de hidrólisis posterior es de aproximadamente 1,8. Habitualmente la reacción se empieza inyectando vapor sobrecalentado. La temperatura inicial se eleva hasta aproximadamente 70°C, lo que se debe principalmente a la entalpía de hidratación del ácido sulfúrico. La temperatura aumenta adicionalmente hasta aproximadamente 220°C debido a la entalpía liberada por la propia reacción de sulfatación. Se permite que la mezcla permanezca a aproximadamente 220°C durante varias horas.

Entonces, la torta de reacción se disuelve en agua fría para evitar la hidrólisis prematura. Si se usa escoria de titanio, los cationes de titanio trivalente (Ti<sup>3+</sup>) (debido al potencial de electrodo convencional negativo del par redox [E°<sub>298,15K</sub>(TiO<sub>2</sub><sup>2+</sup>/Ti<sup>3+</sup>) = -0,100 V/ENH]) reducen todo el hierro férrico (Fe<sup>3+</sup>) [E°<sub>298,15K</sub>(Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) = +0,710 V/ENH] según la reacción redox: Ti<sup>3+</sup> + Fe<sup>3+</sup> + H<sub>2</sub>O → TiO<sub>2</sub><sup>2+</sup> + Fe<sup>2+</sup> + 2H<sup>+</sup>. Con ilmenita, debe añadirse chatarra de metal de hierro (Fe) para reducir todos los cationes férricos según la reacción redox: Fe<sub>(s)</sub> + Fe<sup>3+</sup> → 2Fe<sup>2+</sup>.

Entonces, se permite que la disolución se clarifique mediante sedimentación y se filtra usando un filtro de vacío rotatorio para eliminar cualquier residuo sin disolver. El licor clarificado contiene aproximadamente 200-300 g/l de sulfato de titanilo (TOSO<sub>4</sub>) y aproximadamente 30-50 g/l de hierro total cuando solo se usa escoria de titanio. Sin embargo, cuando se usa ilmenita, esta presente hasta 120-150 g/l de hierro total en la disolución (tras la reducción de los cationes férricos mediante la adición de chatarra de hierro metálico). La disolución rica en hierro se enfría para permitir la cristalización de sulfato de hierro (II) heptahidratado (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O), denominado *caparrosa* o *melanterita* cuando se encuentra en la naturaleza como mineral.

El licor empobrecido remanente contiene aproximadamente 170-230 g/l de TiO<sub>2</sub>, 20-30 g/l de hierro y el 20-28% en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El oxihidrato de titanio precipita mediante hidrólisis a 95-110°C, se filtra, se lava, se seca, se dopa con aditivos pigmentarios y finalmente se calcina a 800-1100°C para producir el pigmento blanco deseado. Tras la hidrólisis, el licor gastado contiene aproximadamente el 20% en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y aproximadamente 20-30 g/l de hierro.

Cuando se usa ilmenita como materia prima, se generan como subproductos cantidades significativas de caparrosa y licores de sulfato ricos en hierro. Estos subproductos pueden comprender principalmente sulfato ferroso y ácido sulfúrico gastado o una combinación de los mismos. Los subproductos reales son de hecho más complejos ya que estos consisten en un desecho que está hecho esencialmente de las sales anteriores contaminadas con otros sulfatos de metal si el lavado de los cristales de caparrosa no es completo.

La comercialización de caparrosa como agente floculante en el tratamiento de aguas residuales o como aditivo en cemento para evitar los peligros relacionados con cromo hexavalente está dificultada por el importante volumen del producto en comparación con su contenido en hierro y su bajo valor en el mercado. Por tanto, recoger hierro como metal y recuperar ácido sulfúrico a partir de desechos de sulfato reduce enormemente la gestión de residuos y sus costes asociados.

Hasta ahora, a excepcion de dialisis y extraccion con disolvente que se usaban para recuperar el acido sulfurico gastado a partir de licores decapantes, no se ha usado ningun procedimiento electroquimico para recuperar tanto hierro metalico como acido sulfurico a partir de desechos generados como subproductos en la industria de pigmentos de dióxido de titanio.

A partir de la tecnica anterior, parece que se ha hecho un trabajo extenso desde la segunda mitad del siglo dieciocho en la electrodeposicion de metal de hierro a partir de disoluciones que contienen hierro. De hecho, se conocen diversos procedimientos para electrochapar o electrorrefinar metal de hierro. Habitualmente, la finalidad de estos procedimientos es preparar un metal de hierro electrolítico de alta pureza y en menor medida polvos de metal de hierro puro. Habitualmente, los electrolitos mas comunes se basaban en cloruro de hierro (II) [1] y en sulfato de hierro (II) [2] o una mezcla de ambos.

La mayoria de estos procedimientos electroquimicos conocidos se disenaron originalmente para electrodepositar metal de hierro en el catodo mientras que la reaccion anodica consistia habitualmente en la disolucion anodica de un anodo soluble hecho de hierro impuro, arrabio, acero suave a granel o en trozos o virutas contenidos en una bolsa hecha de tela de fibra de vidrio, o tejidos sinteticos tales como Orion® y Dynel® con el fin de retener el lodo insoluble. En tales procedimientos, el uso de anodos de tipo fungible garantizaba un suministro continuo de cationes ferrosos al bano y evitaba reacciones anodicas indeseables tales como el desprendimiento de oxígeno naciente corrosivo que se produce normalmente en electrolitos de sulfato [3, 4].

Ninguno de estos procedimientos proporcionaba la recuperacion simultanea eficaz de hierro y acido sulfurico a partir de disoluciones de sulfato de metal ricas en hierro. El unico intento de recuperar metal de hierro electrolíticamente a partir de una disolucion de sulfato que contiene hierro fue el procedimiento de Pyror, que se ha revisado recientemente [5]. En este procedimiento, el licor de sulfato rico en hierro se electrolizaba en un electrolizador de dos compartimentos que comprende catodos de acero, anodos de plomo y diafragmas hechos de diversos materiales textiles. Debido a la baja concentracion de hierro ferroso (25 g/l de Fe) en el catolito, se anadía sulfato de sodio decahidratado como electrolito de soporte para alcanzar una concentracion final de aproximadamente 90-100 g/l de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . El anolito se componía de 55-60 g/l de ácido sulfurico, 55-65 g/l de sulfato de sodio y 25 g/l de hierro ferrico. La electrolisis se realizaba a una temperatura que oscilaba entre 70°C y 80°C con una densidad de corriente baja de 250 A/m<sup>2</sup>, con una tension de celda global de 3,75 V y una eficacia de corriente catodica del 85%.

Las principales limitaciones de este procedimiento son las siguientes: (1) un bajo rendimiento de tiempo espacial de 0,260 kg·m<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup> debido a la baja densidad de corriente; (2) la imposibilidad de recuperar acido sulfurico puro del anolito debido a la presencia de sulfato de sodio que debe eliminarse y la contaminacion por hierro ferrico, plomo, antimonio y estano; y (3) el alto consumo de energia especifica de 4,25 kWh/kg para el metal de hierro debido a la tension de celda elevada notificada.

En vista de las estrictas especificaciones con respecto al contenido de impurezas de acido sulfurico, los inconvenientes anteriores han impedido que se use un procedimiento de este tipo para la recuperacion de valores de hierro y acido sulfurico a partir de desechos de sulfatos ricos en hierro generados como subproductos durante la fabricacion de pigmento de dióxido de titanio. La unica alternativa a la electrolisis ha sido la recuperacion de acido sulfurico y hierro mediante extraccion con disolvente [6]. Sin embargo, hasta el día de hoy, un procedimiento de este tipo nunca ha alcanzado una escala comercialmente util debido al coste prohibitivo de los disolventes organicos implicados.

Sigue existiendo la necesidad de un procedimiento eficaz y economico para recuperar tanto valores de metal de hierro como de acido sulfurico a partir de desechos de sulfatos de metal ricos en hierro, especialmente los generados como subproductos en la industria de pigmentos de titanio.

El documento US 2.810.686 describe un procedimiento electrolítico para la regeneracion de licor decapante de hierro gastado de comercio que contiene sulfato ferroso y acido sulfurico disueltos, que comprende hacer pasar una corriente electrica directa a traves de una celda de electrolisis que esta dividida mediante un diafragma permeoselectivo anionico en un compartimento de anodo y un compartimento de catodo. Dicho compartimento de anodo contiene un anodo y un anolito acuoso que comprende acido sulfurico, mientras que dicho compartimento de catodo contiene a catodo y licor decapante de hierro gastado como catolito.

El documento US 5.227.032 da a conocer metodos para producir oxígeno a partir de minerales que contienen oxidos de metal, por ejemplo ilmenita. El procedimiento incluye producir una suspension de los minerales y acido sulfurico caliente, reaccionando el acido y los minerales para formar sulfatos del metal, anadir agua a la suspension para disolver los minerales en una disolucion acuosa, separar la primera disolucion acuosa de minerales sin reaccionar de la suspension y electrolizar la disolucion acuosa para producir el metal y oxígeno. Ademas se describe en el mismo un procedimiento para producir una suspension con sulfato ferroso haciendo reaccionar ilmenita y acido sulfurico caliente, anadiendo agua a la suspension para disolver el sulfato ferroso en una disolucion acuosa, separando la disolucion acuosa de la suspension y electrolizando la disolucion acuosa para producir hierro y oxígeno.

El documento US 4.113.588 describe un procedimiento para la recuperacion de  $H_2SO_4$  y HCl de desecho que se usan para decapar materiales y artfculos metalicos y contienen grandes cantidades de iones de Fe. Ademas, se da a conocer un procedimiento para la recuperacion de  $H_2SO_4$  y HCl a partir de  $H_2SO_4$  de desecho que contiene grandes cantidades de iones de Fe despues de eliminacion de iones de Ti mediante un procedimiento de hidrolisis en la produccion de  $TiO_2$  y tambien para la recuperacion de hierro o hidroxido de hierro electrolfctico de alta pureza.

## Sumario

La presente invencion se refiere ampliamente a un procedimiento electroqmmico para la recuperacion de hierro metalico o una aleacion rica en hierro, oxfgeno y acido sulfurico a partir de desechos de sulfatos de metal ricos en hierro.

Tal como se reivindica ampliamente, la presente invencion se refiere a un procedimiento electroqmmico para la recuperacion de hierro metalico o una aleacion rica en hierro, oxfgeno y acido sulfurico a partir de una disolucion de sulfato de metal rica en hierro, comprendiendo el procedimiento:

proporcionar una disolucion de sulfato de metal rica en hierro;

electrolizar la disolucion de sulfato de metal rica en hierro en un electrolizador que comprende un compartimento catodico equipado con un catodo que tiene un sobrepotencial de hidrogeno igual o mayor que el de hierro y que contiene un catolito que tiene un pH que oscila entre 2 y 6; un compartimento anodico equipado con un anodo y que contiene un anolito; y un separador que permite el paso de aniones; y

recuperar hierro o aleacion rica en hierro electrodepositado, acido sulfurico y gas oxfgeno;

en el que electrolizar la disolucion de sulfato de metal rica en hierro provoca que se electrodeposite hierro o aleacion rica en hierro en el catodo, que se desprenda gas oxfgeno naciente en el anodo, que se acumule acido sulfurico en el compartimento anodico y que se produzca una disolucion empobrecida en hierro.

En una realizacion de la presente invencion, la etapa de proporcionar una disolucion de sulfato de metal rica en hierro comprende lixiviar una materia prima rica en hierro. En una realizacion adicional de la presente invencion, la etapa de proporcionar una disolucion de sulfato de metal rica en hierro comprende disolver caparrosa en agua acidificada. En aun una realizacion adicional de la presente invencion, la materia prima rica en hierro se selecciona del grupo que consiste en caparrosa y sulfatos de hierro generados como subproductos durante la fabricacion de pigmento de dióxido de titanio, residuos de minena ricos en hierro tal como se generan como subproducto en la fabricacion de rutilos sinteticos y menas de hierro. En aun una realizacion adicional de la presente invencion, la disolucion de sulfato de metal rica en hierro se obtiene o bien lixiviando o bien disolviendo concentrados y menas de hierro en acido sulfurico gastado o licores decapantes gastados que contienen acido sulfurico libre. Ejemplos no limitativos de concentrados y menas de hierro comprenden oxidos, carbonatos y sulfuros.

En una realizacion de la presente invencion, el pH del catolito se ajusta hasta un pH que oscila entre 2 y 4.

En una realizacion de la presente invencion, el catodo tiene una sobretension para la descarga del cation de hidrogeno a  $200 A.m^{-2}$  de mas de aproximadamente 466 mV en  $0,5 mol.dm^{-3}$  de disolucion de  $H_2SO_4$  a  $25^{\circ}C$  y una sobretension para la descarga del cation de hidrogeno a  $1000 A.m^{-2}$  de mas de aproximadamente 800 mV en  $1,0 mol.dm^{-3}$  de disolucion de  $H_2SO_4$  a  $25^{\circ}C$ .

En una realizacion de la presente invencion, el catodo comprende un material o esta recubierto con un material seleccionado del grupo que consiste en mquel, aleacion de mquel, hierro, aleacion de hierro, titanio, aleacion de titanio, zirconio, aleacion de zirconio, zinc, aleacion de zinc, cadmio, aleacion de cadmio, estano, aleacion de estano, cobre, aleacion de cobre, plomo, aleacion de plomo, niobio, aleacion de niobio, oro, aleacion de oro, mercurio y una amalgama metalica que incluye mercurio.

En una realizacion de la presente invencion, la etapa de electrolizacion se realiza en un electrolizador de dos compartimentos que comprende una membrana de intercambio ionico que separa el compartimento anodico del compartimento catodico.

En una realizacion de la presente invencion, la etapa de electrolizacion se realiza en un electrolizador de tres compartimentos que comprende un compartimento central dispuesto entre el compartimento anodico y el compartimento catodico y en el que una membrana de intercambio ionico separa los compartimentos anodico y catodico del compartimento central.

Lo anterior y otras ventajas de objetos y caractersticas de la presente invencion resultaran mas evidentes tras la lectura de la siguiente descripcion no restrictiva de realizaciones espedficas de la misma, proporcionada a modo de ejemplo solamente con referencia a los dibujos adjuntos.

## Breve descripción de los dibujos

En los dibujos adjuntos:

- 5 La figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra las diversas etapas del procedimiento electroquímico según una primera realización de la presente invención, basada en un electrolizador de dos compartimentos y realizando la electrolisis con una disolución de sulfato de metal rica en hierro de pH ajustado.
- 10 La figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra las diversas etapas del procedimiento electroquímico según una segunda realización de la presente invención, basada en un electrolizador de tres compartimentos y realizando la electrolisis con una disolución de sulfato de metal rica en hierro de pH ajustado.
- 15 La figura 3 es una ilustración esquemática de un electrolizador de dos compartimentos usado en algunas realizaciones de la presente invención que ilustra las reacciones electroquímicas que se producen en los electrodos.
- La figura 4 es una ilustración esquemática de un electrolizador de tres compartimentos usado en algunas realizaciones de la presente invención que ilustra las reacciones electroquímicas que se producen en los electrodos.
- 20 La figura 5 es una ilustración esquemática de un electrolizador de dos compartimentos según una realización adicional de la presente invención.

## Descripción

- 25 Con el fin de proporcionar una comprensión consistente y clara de los términos usados en la presente memoria descriptiva, a continuación se proporcionan varias definiciones. Además, a menos que se defina de otro modo, todos los términos científicos y técnicos tal como se usan en el presente documento tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto habitual en la técnica al que pertenece esta invención.
- 30 El uso de la palabra “un” o “una” cuando se usa junto con el término “que comprende” en las reivindicaciones y/o la memoria descriptiva puede significar “uno/a”, pero también es consistente con el significado de “uno/a o más”, “al menos uno/a” y “uno/a o más de uno/a”. De manera similar, la palabra “otro” puede significar al menos un segundo o más.
- 35 Tal como se usa en esta memoria descriptiva y reivindicación/reivindicaciones, las palabras “que comprende” (y cualquier forma de que comprende, tal como “comprenden” y “comprende”), “que tiene” (y cualquier forma de que tiene, tal como “tienen” y “tiene”), “que incluye” (y cualquier forma de que incluye, tal como “incluyen” e “incluye”) o “que contiene” (y cualquier forma de que contiene, tal como “contienen” y “contiene”), son inclusivas o abiertas y no excluyen elementos o etapas de procedimiento adicionales no enumeradas.
- 40 El término “aproximadamente” se usa para indicar que un valor incluye una variación inherente de error para el dispositivo o el método que se emplea para determinar el valor.
- 45 Pueden usarse diversas materias primas ricas en hierro en el procedimiento de la presente invención, incluyendo, pero sin limitarse a, desechos de sulfatos ricos en hierro, por ejemplo de la digestión en ácido sulfúrico de menas titaníferas, licores de lixiviación con ácido gastados, licores decapantes o cualquier otra disolución o licor de sulfato de metal rico en hierro. La materia prima puede ser sólida, anhidra, en forma de suspensión o en disolución. En una realización de la presente invención, la materia prima rica en hierro se selecciona del grupo que consiste en caparrosa y sulfatos de hierro generados como subproductos durante la fabricación de pigmento de dióxido de titanio, residuos de minería ricos en hierro tal como se generan como subproducto en la fabricación de rutilos sintéticos y menas de hierro. Ejemplos no limitativos de menas de hierro comprenden óxidos, carbonatos y sulfuros.
- 50 En una realización adicional de la presente invención, la disolución de sulfato de metal rico en hierro se obtiene por disolución de caparrosa y/o sulfatos de hierro en agua de proceso o en disoluciones decapantes gastadas ricas en hierro. En una realización adicional de la presente invención, las disoluciones de sulfato de metal ricas en hierro se obtienen a partir de mezclas de disoluciones decapantes gastadas ricas en hierro y disoluciones de ácido sulfúrico gastadas que se originan a partir de diversos procesos industriales. En una realización adicional de la presente invención, las disoluciones de sulfato de metal ricas en hierro se obtienen mediante chatarras de aleación y metal de hierro disueltas en ácido sulfúrico gastado o licores decapantes gastados que contienen ácido sulfúrico libre. En una realización adicional de la presente invención, las disoluciones de sulfato de metal ricas en hierro se obtienen o bien lixiviando o bien disolviendo concentrados o menas de hierro tales como óxidos de hierro,
- 55 carbonatos de hierro y sulfuros de hierro en ácido sulfúrico gastado o licores decapantes gastados que contienen ácido sulfúrico libre.
- 60 Tal como se usa en el presente documento, el término “electrolizador” designa generalmente a un electrolizador de dos compartimentos o tres compartimentos. Los electrolizadores usados en el procedimiento de la presente invención comprenden un compartimento anódico y un compartimento catódico, separados mediante una membrana de intercambio iónico.
- 65

5 Tal como se usa en el presente documento, cuando se hace referencia a un electrolizador; el termino "compartimento no anodico" designa al compartimento catodico de un electrolizador de dos compartimentos y/o al compartimento central de un electrolizador de tres compartimentos. Para mas claridad, no designa al compartimento catodico de un electrolizador de tres compartimentos.

10 Tal como se usa en el presente documento, el termino sobrepotencial (tambien conocido como sobretension) designa generalmente, segun la definicion proporcionada por Gerischer; a la diferencia entre el potencial electrico de un electrodo con el paso de corriente y el valor termodinamico del potencial de electrodo en ausencia de electrolisis para las mismas condiciones experimentales.

15 Tal como se usa en el presente documento, cuando se hace referencia a un catodo, el termino "sobrepotencial de hidrogeno" designa a un sobrepotencial asociado con la descarga de cationes de hidrogeno en el catodo, liberando gas hidrogeno naciente. Un catodo que tiene sobrepotencial de hidrogeno alto minimiza el desprendimiento de hidrogeno durante la electrolisis, y por tanto facilita la electrodeposicion de hierro. Se proporcionan ejemplos no limitativos y conocidos de materiales que tienen sobrepotencial de hidrogeno alto, por ejemplo, en Cardarelli [7]. Ventajosamente, el material de catodo tambien permite la separacion del deposito de metal de hierro. Ejemplos no limitativos de materiales de catodo adecuados incluyen hierro, aceros, niquel, aleacion de niquel, titanio (de pureza comercial o mayor), aleacion de titanio (por ejemplo titanio-paladio grado ASTM 7), zirconio (de pureza comercial o mayor), aleacion de zirconio, zinc (de pureza comercial o mayor), aleacion de zinc, cadmio (de pureza comercial o mayor), aleacion de cadmio, estano (de pureza comercial o mayor), aleacion de estano, cobre (de pureza comercial o mayor), aleacion de cobre, plomo (de pureza comercial o mayor), aleacion de plomo, niobio (de pureza comercial o mayor), aleacion de niobio, oro (de pureza comercial o mayor), aleacion de oro, mercurio o amalgama metalica con mercurio. Debe entenderse que un catodo que tiene sobrepotencial de hidrogeno alto puede consistir en un material a granel que tiene sobrepotencial de hidrogeno alto o simplemente puede estar recubierto con un material de este tipo.

20 Tal como se usa en el presente documento, cuando se califica un catodo, la expresion "que tiene un sobrepotencial de hidrogeno igual o mayor que el de hierro" significa que, en valor absoluto, el catodo tiene una sobretension a 200 A.m<sup>-2</sup> mayor de aproximadamente 466 mV en 0,5 mol.dm<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25°C y a 1000 A.m<sup>-2</sup> mayor de aproximadamente 800 mV en 1,0 mol.dm<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25°C.

25 En una realizacion, en la que la materia prima esta en forma solida y/o anhidra, el procedimiento de la presente invencion consiste generalmente en, en primer lugar, lixiviar o disolver la materia prima, tal como caparrosa (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) generada como subproducto durante la digestion en acido sulfurico de materias primas ricas en titanio (por ejemplo, ilmenita, escoria de titanio) con uno cualquiera de: a) agua de proceso acida caliente; b) acido sulfurico diluido caliente; c) licores ricos en hierro gastados calientes procedentes del lixiviacion a alta presion con acido sulfurico de materias primas de titanio metalizadas y/o reducidas tales como en los procedimientos usados para producir rutilos sinteticos (por ejemplo, Becher, Benelite) o del lixiviacion a alta presion con acido sulfurico de escorias de titanio o incluso de licores gastados generados como subproductos durante el decapado de aceros. Despues de disolucion completa, se ajusta el pH anadiendo, por ejemplo, pero sin restringirse a carbonato de hierro (II), se filtra el licor para reparar los solidos insolubles remanentes, en su mayorfa hidroxido ferrico, Fe(OH)<sub>3</sub>.

30 En otra realizacion, en la que la materia prima ya esta en forma de una suspension, el lixiviacion puede ayudar a disolver cualquier sulfato de hierro soluble antes de la separacion solido-lfquido. La etapa de separacion de solidos se realiza normalmente mediante un metodo de separacion fisica, ejemplos no limitativos del cual incluyen decantacion, filtracion o centrifugacion. En una realizacion de la presente invencion, la separacion solido-lfquido se realiza mediante filtracion.

35 En todavfa otra realizacion, en la que la materia prima esta en una forma lfquida acuosa clara, es decir la de una disolucion de sulfato de metal rica en hierro, las etapas de disolucion o lixiviacion, o el lixiviacion con acido de materias primas de titanio metalizadas y/o reducidas tales como en los procedimientos usados para producir rutilos sinteticos, no son de particular interes.

40 Pueden usarse dos variantes de procedimiento principales para recuperar valores de acido sulfurico, oxfgeno y metal a partir de la disolucion de sulfato de metal rica en hierro, basandose en el mismo principio general de recuperacion simultanea de valores de hierro metalico y acido sulfurico a partir de una disolucion de sulfato de metal rica en hierro mediante electrolisis, usando un catolito ajustado a un pH que oscila entre 2 y 6 y un catodo que tiene un sobrepotencial de hidrogeno igual o mayor que el de hierro.

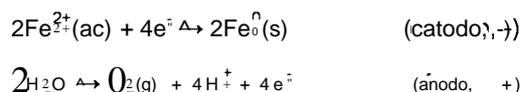
45 En una realizacion de la presente invencion, el catodo se ataca qufmicamente antes de comenzar la electrolisis. En una realizacion adicional de la presente invencion, el catodo se ataca qufmicamente usando una disolucion de acido oxalico (al 10% en peso). En aun una realizacion adicional de la presente invencion el catodo se ataca qufmicamente usando una mezcla de acido nfrico y fluorhfdrico. En aun una realizacion adicional de la presente invencion, la mezcla de acidos nfrico y fluorhfdrico comprende aproximadamente el 70% en volumen de HNO<sub>3</sub> conc., aproximadamente el 20% en volumen de HF conc. y aproximadamente el 10% en volumen de H<sub>2</sub>O. En la

5            tecnica se conocen otras disoluciones de ataque químico, y están dentro de la capacidad de un experto en la técnica.

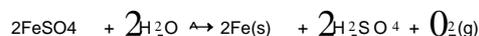
5            En una realización particular del procedimiento de la presente invención, tal como se ilustra en la figura 1, el pH de la disolución de sulfato de metal rica en hierro se ajusta en primer lugar a desde 2 hasta 6, con reactivos alcalinos tales como, pero sin limitarse a, carbonato de hierro (II) o hidróxido de amonio o una mezcla de los mismos, después de que la disolución esté lista para la electrolisis.

10            Todavía con referencia a la figura 1, la fase electrofítica consiste en hacer circular la disolución de sulfato de metal rica en hierro de pH ajustado en el interior del compartimento catódico de un electrolizador. La disolución de sulfato de metal rica en hierro actúa por tanto como cátodo. En una realización, el electrolizador comprende dos compartimentos separados mediante una membrana de intercambio aniónico (tal como se ilustra en la figura 3). El compartimento catódico comprende un cátodo hecho de níquel, aleación de níquel, hierro, acero, titanio o una aleación de titanio (habitualmente grado ASTM 7), mientras que el compartimento anódico tiene un ánodo dimensionalmente estable con un recubrimiento de dióxido de iridio para promover el desprendimiento de oxígeno (DSA™-O<sub>2</sub>) por ejemplo Ti-Pd/IrO<sub>2</sub> o preferiblemente Ta/IrO<sub>2</sub>. En una realización de la presente invención, el ánodo que circula en un bucle dentro del compartimento anódico comprende una mezcla de aproximadamente el 30% en peso de ácido sulfúrico. Se observó que a esta concentración el ánodo muestra conductividad iónica excelente a varias temperaturas (por ejemplo, 83 S/m a 25°C y 101 S/m a 50°C).

20            Durante la electrolisis al pH mencionado anteriormente que oscila entre 2 y 6, se deposita metal de hierro en el cátodo. Los aniones sulfato migran a través de la membrana de intercambio aniónico permeable hacia el compartimento anódico, donde se oxida agua para producir gas oxígeno naciente en la superficie del ánodo y dejando atrás cationes hidronio que aumentan la acidez del compartimento anódico según las siguientes reacciones electroquímicas:

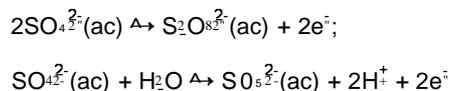


Siendo por tanto la reacción global la producción de metal de hierro en el cátodo, y produciéndose gas oxígeno y ácido sulfúrico en el compartimento anódico:



También pueden producirse reacciones secundarias:

40            (1) En el ánodo, la oxidación de aniones sulfato que forman aniones persulfato [por ejemplo, aniones peroxomonosulfato (SO<sub>5</sub><sup>2-</sup>) y peroxodisulfato (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>)] que se producen a densidades de corriente altas y baja temperatura, en las condiciones de procedimiento ácidas encontradas en el compartimento anódico, un precipitado similar a agujas de dos ácidos persulfúricos altamente inestables [por ejemplo, ácido peroxomonosulfúrico o ácido de Caro (H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>) y ácido peroxodisulfúrico o ácido de Marshall (H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)]:



(2) En el cátodo, el desprendimiento de gas hidrógeno:



junto con la reducción de trazas de cationes ferricos presentes en el cátodo:



60            En el lado del cátodo, estas reacciones secundarias indeseables se minimizan manteniendo el pH del cátodo en el intervalo de desde 2 hasta 6 y usando un material de cátodo que tiene un sobrepotencial alto para la descarga de cationes de hidrógeno de modo que se evita el desprendimiento de hidrógeno. En una realización, los materiales de cátodo usados en el procedimiento de la presente invención tienen un sobrepotencial de hidrógeno igual a o mayor (en valor absoluto) que el de hierro puro en las condiciones de electrolisis dadas. En una realización de la presente invención, el pH del cátodo se mantiene entre 2 y 6. En una realización adicional de la presente invención, el pH del cátodo se mantiene entre 2 y 4. Por tanto, la precipitación de hidróxido ferrico que se produce puede eliminarse continuamente mediante filtración. Solo permanecen en disolución trazas de cationes ferricos, en equilibrio con el hidróxido insoluble. Además, usar una atmósfera inerte (por ejemplo nitrógeno) sobre el compartimento catódico puede ayudar a evitar la oxidación de los cationes ferrosos.

En el lado del anodo, mantener una temperatura por encima de la temperatura ambiente y limitar la densidad de corriente anodica impiden la formacion de acidos persulfuricos, garantizando asf la operacion y produccion seguras de un acido sulfurico de alta pureza.

5 En una realizacion de la presente invencion, la electrolisis se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 80°C bajo control galvanostatico. La densidad de corriente global esta comprendida entre aproximadamente 200 y aproximadamente 10.000 A/m<sup>2</sup> con una tension de celda que oscila entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 5,0 V por celda. En esta realizacion especifica, la eficacia faradaica es habitualmente mayor de aproximadamente el 90% y el consumo de energfa especifica promedio oscila entre  
10 aproximadamente 1,60 y aproximadamente 5,33 kWh por kg de hierro.

El gas oxfgeno desprendido se libera a la atmosfera o se recupera mediante metodos convencionales. Por ejemplo, tal como se muestra en la figura 1, puede recuperarse mediante succion, enfriarse en ultima instancia haciendolo pasar traves de un intercambiador de calor y secarse haciendolo pasar a traves de un desnebulizador y varias torres de atomizacion de acido sulfurico concentrado (depuracion): Finalmente el gas oxfgeno frrfo y seco puede comprimirse, estando listo por tanto para transportarse o almacenarse *in situ* para su uso futuro.

15 En la realizacion donde se producen placas de metal de hierro electrodepositado, se separan mecanicamente los electrodepositos del/de los catodo(s) (por ejemplo catodos de titanio, nquel o acero) al final de la electrolisis. La placa de metal de hierro se enjuaga a fondo con agua ligeramente acida para eliminar trazas de catolito y finalmente se pasiva con acido nfrico, se enjuaga con agua desionizada y se seca bajo una atmosfera de nitrogeno.

20 En la realizacion donde se electrodepositan virutas de metal de hierro puro sobre un mandril rotatorio, pueden eliminarse mecanicamente de manera continua de los catodos de tambor escasamente adherentes de titanio, nquel o acero mediante un rascador. Las virutas de metal de hierro recogidas se enjuagan a fondo con agua ligeramente acida para eliminar trazas de catolito y finalmente se pasivan con acido nfrico, se enjuagan con agua desionizada y se secan bajo una atmosfera de nitrogeno. Posteriormente puede realizarse un tratamiento de trituracion para obtener polvo de metal de hierro fino.

25 En la realizacion donde se produce polvo de hierro fino, puede eliminarse mecanicamente de manera continua de los catodos escasamente adherentes de titanio, nquel o acero por la circulacion intensa de catolito y se recogen usando uno o mas hidrociclones en serie y/o usando imanes permanentes instalados en el flujo inferior de los hidrociclones. El polvo de metal de hierro recogido se enjuaga a fondo con agua ligeramente acida para eliminar trazas de catolito y finalmente se pasiva con acido nfrico, se enjuaga con agua desionizada y se seca bajo una  
30 atmosfera de nitrogeno.  
35

En una realizacion de la presente invencion, se produce una aleacion rica en hierro, en forma de una placa, virutas o polvo. La aleacion normalmente comprende elementos metalicos reducibles que se depositaron conjuntamente con el metal de hierro. Lo ejemplos no limitativos de tales metales reducibles incluyen Ni, Co, Cu, Cd, Sn, Mn, Cr o V. Se conocen en la tecnica otros elementos reducibles, y estan dentro de la capacidad de un experto en la tecnica.

40 En una realizacion de la presente invencion, se anaden al catolito sales, ejemplos no limitativos de las cuales incluyen sulfatos de litio, sodio, potasio y amonio con el fin de aumentar la conductividad electrica del mismo.

45 Durante la electrolisis, los aniones sulfato migran a traves de la membrana de intercambio anionico hacia el anodo donde la oxidacion del agua produce gas oxfgeno naciente y deja atras cationes hidronio en el compartimento anodico del electrolizador: Por tanto, la concentracion de acido sulfurico en el anolito aumenta continuamente a lo largo del tiempo. Cuando la concentracion de acido alcanza un valor umbral predeterminado, se anade agua pura al sistema con el fin de restablecer la concentracion de acido de anolito original. La adiccion de agua aumenta el volumen total del anolito. Por tanto, se realiza una purga en el bucle de circuito de anolito tras la adiccion de agua.  
50

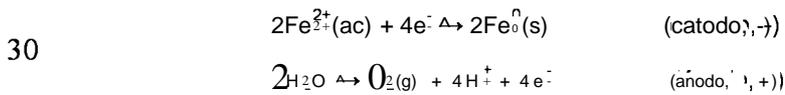
En la practica, la concentracion umbral maxima de acido sulfurico se establece basandose en la siguiente observacion experimental: a una temperatura de funcionamiento dada, la conductividad del acido sulfurico aumenta en primer lugar con la concentracion, luego alcanza un maximo, y luego disminuye otra vez. La concentracion de acido mas alta, a la que la conductividad ionica iguala otra vez la conductividad de la concentracion de acido original, se usa como lfmite umbral superior. Por ejemplo, a 50°C, empezando con el 30% en peso de acido sulfurico que tiene una conductividad de 108,9 S/m, la conductividad aumenta hasta 109,75 S/m para una concentracion del 33% en peso y luego disminuye hasta 108,75 S/m para el 36% en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mientras esta a 60°C. Por tanto, puede seleccionarse el 36% en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como valor de corte. Una vez que se alcanza el valor de corte, se anade agua hasta que la concentracion de acido, medida mediante un hidrometro, alcanza una vez mas el 30% en peso. El volumen en exceso de acido sulfurico al 30% en peso se retira y se recircula otra vez al procedimiento (por ejemplo, decapado, lixiviacion a presion con acido); o puede aumentarse adicionalmente su concentracion mediante tecnicas habituales usadas para concentrar acido sulfurico, tales como por ejemplo pero sin restringirse a, evaporacion, evaporacion a presion reducida o vacfo, recompresion de vapor mecanica (MVR), osmosis inversa, dialisis, etc.  
55  
60  
65

En una realizacion de la presente invencion, tras la electrolisis, la disolucion de hierro empobrecida se repone

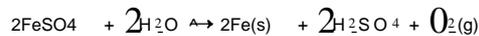
añadiendo caparrosa con el fin de llevar la concentración de hierro total hasta un nivel adecuado y luego se recircula al compartimento catodico del electrolizador:

5 Debe entenderse que cambiar el pH del catolito en el procedimiento de la figura 1, por ejemplo desde 2,5 hasta 3,5 añadiendo carbonato de hierro (II), permitiría que precipitase cualquier cation ferrico no deseado como hidroxido ferrico insoluble,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , formando un lodo que puede eliminarse facilmente de manera continua mediante filtracion.

10 En una realizacion del procedimiento de la presente invencion, tal como se ilustra en la figura 2, la disolucion de sulfato de metal rica en hierro se envía sin ningun tratamiento previo (tal como ajuste de pH) a la planta electroquímica. El diseño de electrolizador usado en este procedimiento (tal como se ilustra en la figura 4) comprende tres compartimentos: (i) un compartimento catodico que comprende un catodo; (ii) un compartimento anodico que comprende un anodo dimensionalmente estable para el desprendimiento de oxígeno; y (iii) un compartimento central separado del compartimento catodico mediante una membrana de intercambio cationico y del compartimento anodico mediante una membrana de intercambio anionico. En una realizacion, el compartimento catodico comprende un catodo de placa de hierro, acero, níquel o titanio. El catolito que circula dentro del compartimento catodico comprende una disolucion saturada de sulfato ferroso (aproximadamente 600 g/l de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), mientras que el anolito comprende aproximadamente el 30% en peso de acido sulfurico. El pH del catolito se mantiene entre 2 y 6. En aun una realizacion adicional de la presente invencion, el pH del catolito se mantiene entre 2 y 4,0. En aun una realizacion adicional de la presente invencion, el pH del catolito se mantiene entre 2,5 y 3,5. La disolucion de sulfato de metal rica en hierro se hace pasar continuamente a traves del compartimento central. Durante la electrolisis (figura 5), los cationes ferrosos de la disolucion de sulfato de metal rica en hierro migran a traves de la membrana de intercambio cationico y se reducen a metal de hierro puro sobre el catodo de níquel, hierro o titanio mientras que los aniones sulfato migran a traves de la membrana de intercambio anionico hacia el anodo dimensionalmente estable donde se oxida agua, produciendo así gas oxígeno naciente, dejando atras cationes hidronio que se combinan con los aniones sulfato entrantes formando acido sulfurico adicional. Las reacciones electroquímicas implicadas son tal como sigue:

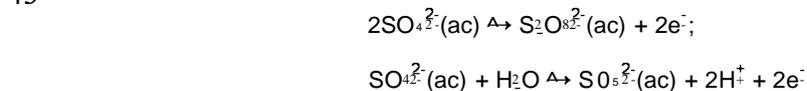


35 Siendo por tanto la reaccion global la produccion de metal de hierro en el catodo, y oxígeno y acido sulfurico en el compartimento anodico:



Tambien pueden producirse reacciones secundarias.

40 (1) En el anodo, la oxidacion de aniones sulfato que forman aniones persulfato [por ejemplo, aniones peroxomonosulfato ( $\text{SO}_5^{2-}$ ) y peroxodisulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )] que se producen a densidades de corriente altas y baja temperatura, en las condiciones de procedimiento acidas encontradas en el compartimento anodico, un precipitado similar a agujas de dos acidos persulfuricos altamente inestables [por ejemplo, acido peroxomonosulfurico o acido de Caro ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ) y acido peroxodisulfurico o acido de Marshall ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )]:



50 (2) En el catodo, el desprendimiento de gas hidrogeno:



junto con la reduccion de trazas de cationes ferricos presentes en el catolito:



60 En el lado del catodo, estas reacciones secundarias indeseables se minimizan manteniendo el pH del catolito en el intervalo de desde 2 hasta 6 y usando un material de catodo que tiene un sobrepotencial alto para la descarga de cationes de hidrogeno de modo que se evita el desprendimiento de hidrogeno. En una realizacion, los materiales de catodo usados en el procedimiento de la presente invencion tienen un sobrepotencial de hidrogeno igual a o mayor (en valor absoluto) que el de hierro puro en las condiciones de electrolisis dadas. En una realizacion de la presente invencion, el pH del catolito se mantiene entre 2 y 6. En aun una realizacion adicional de la presente invencion, el pH del catolito se mantiene entre 2 y 4. Por tanto, la precipitacion de hidroxido ferrico que se produce puede eliminarse continuamente mediante filtracion. Solo permanecen en disolucion trazas de cationes ferricos, en equilibrio con el hidroxido insoluble. Ademas, usar una atmosfera inerte (por ejemplo nitrogeno) sobre el compartimento catodico

65

puede ayudar a evitar la oxidación de los cationes ferrosos.

5 En el lado del ánodo, mantener una temperatura por encima de la temperatura ambiente y limitar la densidad de corriente anódica impiden la formación de ácidos persulfúricos, garantizando así la operación y producción seguras de un ácido sulfúrico de alta pureza.

10 En una realización de la presente invención, la electrolisis se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 80°C bajo control galvanostático. La densidad de corriente global está comprendida entre aproximadamente 200 y aproximadamente 10.000 A/m<sup>2</sup> con una tensión de celda que oscila entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 5,0 V por celda. En esta realización específica, la eficacia faradaica es habitualmente mayor de aproximadamente el 90% y el consumo de energía específica promedio oscila entre aproximadamente 1,60 y aproximadamente 5,33 kWh por kg de hierro.

15 El gas oxígeno desprendido se libera a la atmósfera o se recupera mediante métodos convencionales. Por ejemplo, tal como se muestra en la figura 2, puede recuperarse mediante succión, enfriarse en última instancia haciéndolo pasar a través de un intercambiador de calor y secarse haciéndolo pasar a través de un desnebulizador y varias torres de atomización de ácido sulfúrico concentrado (depuración). Finalmente el gas oxígeno frío y seco puede comprimirse, estando listo por tanto para transportarse o almacenarse *in situ* para su uso futuro.

20 En la realización donde se producen placas de metal de hierro electrodepositado, se separan mecánicamente los electrodepositos del/de los cátodo(s) (por ejemplo cátodos de titanio, níquel o acero) al final de la electrolisis. La placa de metal de hierro se enjuaga a fondo con agua ligeramente ácida para eliminar trazas de catolito y finalmente se pasiva con ácido nítrico, se enjuaga con agua desionizada y se seca bajo una atmósfera de nitrógeno.

25 En la realización donde se electrodepositan virutas de metal de hierro puro sobre un mandril rotatorio, pueden eliminarse mecánicamente de manera continua de los cátodos de tambor escasamente adherentes de titanio, níquel o acero mediante un rascador. Las virutas de metal de hierro recogidas se enjuagan a fondo con agua ligeramente ácida para eliminar trazas de catolito y finalmente se pasivan con ácido nítrico, se enjuagan con agua desionizada y se secan bajo una atmósfera de nitrógeno. Posteriormente puede realizarse un tratamiento de trituración para obtener polvo de metal de hierro fino.

30 En una realización de la presente invención, se produce una aleación rica en hierro, en forma de una placa, virutas o polvo. La aleación normalmente comprende elementos metálicos reducibles que se depositaron conjuntamente con el metal de hierro. Los ejemplos no limitativos de tales metales reducibles incluyen Ni, Co, Cu, Cd, Sn, Mn, Cr o V. Se conocen en la técnica otros elementos reducibles, y están dentro de la capacidad de un experto en la técnica.

35 En una realización de la presente invención, se añaden al catolito sales, ejemplos no limitativos de las cuales incluyen sulfatos de litio, sodio, potasio y amonio con el fin de aumentar la conductividad eléctrica del mismo.

40 En la realización donde se produce polvo de hierro fino, puede eliminarse mecánicamente de manera continua de los cátodos escasamente adherentes de titanio, níquel o acero por la circulación intensa de catolito y recogerse usando uno o más hidrociclones en serie y/o usando imanes permanentes instalados en el flujo inferior de los hidrociclones. El polvo de metal de hierro recogido se enjuaga a fondo con agua ligeramente ácida para eliminar trazas de catolito y finalmente se pasiva con ácido nítrico, se enjuaga con agua desionizada y se seca bajo atmósfera de nitrógeno.

45 Durante la electrolisis, los aniones sulfato migran a través de la membrana de intercambio aniónico hacia el ánodo donde la oxidación del agua produce gas oxígeno nascente y deja atrás cationes hidronio en el compartimento anódico del electrolizador. Por tanto, la concentración de ácido sulfúrico en el ánolito aumenta continuamente a lo largo del tiempo. Cuando la concentración de ácido alcanza un valor umbral predeterminado, se añade agua pura al sistema con el fin de restablecer la concentración original de ácido sulfúrico en el ánolito. La adición de agua aumenta el volumen total del ánolito. Por tanto, se realiza una purga en el bucle de circuito de ánolito tras la adición de agua.

50 En la práctica, la concentración umbral máxima de ácido sulfúrico se establece basándose en la siguiente observación experimental: a una temperatura de funcionamiento dada, la conductividad del ácido sulfúrico aumenta en primer lugar con la concentración, luego alcanza un máximo, y luego disminuye otra vez. La concentración de ácido más alta, a la que la conductividad iónica iguala otra vez la conductividad de la concentración de ácido original, se usa como límite umbral superior. Por ejemplo, a 50°C, empezando con el 30% en peso ácido sulfúrico que tiene una conductividad de 108,9 S/m, la conductividad aumenta hasta 109,75 S/m para una concentración del 33% en peso y luego disminuye hasta 108,75 S/m para el 36% en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mientras está a 60°C. Por tanto, puede seleccionarse el 36% en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como valor de corte. Una vez que se alcanza el valor de corte, se añade agua hasta que la concentración de ácido, medida mediante un hidrometro, alcanza una vez más el 30% en peso. El volumen en exceso de ácido sulfúrico al 30% en peso se retira y se recircula otra vez al procedimiento (por ejemplo, decapado, lixiviación a presión con ácido); o puede aumentarse adicionalmente su concentración mediante técnicas habituales usadas para concentrar ácido sulfúrico, tales como por ejemplo pero sin restringirse a, evaporación,

evaporacion a presion reducida o vacfo, recompresion de vapor mecanica (MVR), osmosis inversa, dialisis, etc.

En una realizacion de la presente invencion, el compartimento central se repone continuamente mediante la adiccion de disolucion de sulfato de metal rica en hierro. Debe observarse que el pH de la disolucion de sulfato de metal rica en hierro que pasa a traves del compartimento central puede ajustarse o no antes de la electrolisis cuando se usa un electrolizador de tres compartimentos. En aun una realizacion adicional, el compartimento central puede reponerse opcionalmente ademas anadiendo caparrosa o cualquier otra materia prima rica en hierro adecuada (figura 2).

Pueden variarse varios parametros del procedimiento de la presente invencion, tal como se explica a continuacion.

Materiales de catodo adecuados para su uso en el procedimiento de la presente invencion (usados como materiales a granel o de recubrimiento) son materiales que tienen un sobrepotencial de hidrogeno alto minimizando el desprendimiento de gas hidrogeno. En una realizacion de la presente invencion, los materiales de catodo tienen un sobrepotencial de hidrogeno igual o mayor que el de hierro puro en un conjunto dado de condiciones de electrolisis. Ventajosamente, el material de catodo tambien permite la separacion (por ejemplo separacion mecanica) del deposito de metal de hierro. Ejemplos no limitativos de materiales de catodo adecuados incluyen hierro, aceros, niquel, aleacion de niquel, titanio (de pureza comercial o mayor), aleacion de titanio (por ejemplo titanio-paladio grado ASTM 7), zirconio (de pureza comercial o mayor); aleacion de zirconio, zinc (de pureza comercial o mayor); aleacion de zinc, cadmio (de pureza comercial o mayor); aleacion de cadmio, estano (de pureza comercial o mayor); aleacion de estano, cobre (de pureza comercial o mayor); aleacion de cobre, plomo (de pureza comercial o mayor); aleacion de plomo, niobio (de pureza comercial o mayor), aleacion de niobio, oro (de pureza comercial o mayor); aleacion de oro, mercurio o amalgama metalica con mercurio.

Los materiales de anodo adecuados para su uso en el procedimiento de la presente invencion (usados como materiales a granel o de recubrimiento) incluyen:

(1) *anodos dimensionalmente estables* para el desprendimiento de oxigeno (DSA™-O<sub>2</sub>) del tipo [M/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-A<sub>z</sub>O<sub>r</sub>] que comprenden un sustrato metalico o metal base M recubierto con oxidos de metal mixtos (MMO) como electrocatalizador; en los que:

M es un metal refractario o una aleacion del mismo con una propiedad de accion de valvula; preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en titanio, aleacion de titanio, zirconio, aleacion de zirconio, hafnio, aleacion de hafnio, vanadio, aleacion de vanadio, niobio, aleacion de niobio, tantalio y aleacion de tantalio;

M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> es un oxido metalico de un metal valvular que forma una capa impermeable y fina que protege el sustrato metalico o metal base; preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, NbO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaO<sub>2</sub> y Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; y

A<sub>z</sub>O<sub>r</sub> es un oxido de metal electrocatalitico de un metal noble, un oxido de los metales del grupo del platino (PGM) preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> y PtO<sub>x</sub>, o un oxido metalico preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

(2) *materiales ceramicos electronicamente conductores* tales como oxidos de titanio subestequimetricos tales como fases de Magneli-Anderson con formula general Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> (n es un numero entero > 3);

(3) *oxidos conductores* que comprenden una estructura de espinela AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, en la que A se selecciona del grupo que consiste en Fe(II), Mn(II) y Ni(II); y B se selecciona del grupo que consiste en Al, Fe(III), Cr(III) y Co(III);

(4) *oxidos conductores* que comprenden una estructura de perovskita ABO<sub>3</sub>, en la que A se selecciona del grupo que consiste en Fe(II), Mn(II), Co(II) y Ni(II), y B es Ti(IV);

(5) *oxidos conductores* que comprenden una estructura de pirocloro AB<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en la que A se selecciona del grupo que consiste en Fe(II), Mn(II), Co(II) y Ni(II), y B es Ti(IV);

(6) *materiales a base de carbono*, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en grafito, grafito impermeable y carbono vftreo; o

(7) plomo o aleaciones de plomo preferiblemente seleccionadas del grupo que consiste en plomo puro (>99,94% en peso de Pb), plomo-plata (el 0,25-0,80% en peso de Ag); plomo-estano (el 5-10% en peso de Sn), aleacion de plomo-antimonio (el 4-6% en peso de Sb) y plomo-estano antimonio (el 1-2% en peso de Sb y del 3 al 4% en peso de Sn).

La composicion de anolito usada en el procedimiento de la presente invencion comprende ventajosamente acido sulfurico. En una realizacion de la presente invencion, la composicion de anolito comprende una concentracion de

ácido sulfúrico que oscila entre aproximadamente el 10 y aproximadamente el 60% en peso de ácido sulfúrico. En una realización adicional de la presente invención, la concentración de ácido sulfúrico comprende aproximadamente el 30% en peso de ácido sulfúrico.

5 En una realización de la presente invención que implica un electrolizador de tres compartimentos, la composición de catolito oscila entre aproximadamente 1 hasta aproximadamente 800 g/l de sulfato de hierro (II) heptahidratado. En una realización adicional de la presente invención que implica un electrolizador de tres compartimentos, la composición de catolito comprende aproximadamente 600 g/l de sulfato de hierro (II) heptahidratado. En una realización adicional de la presente invención que implica un electrolizador de tres compartimentos, el pH del catolito se mantiene entre 2 y 6,0. En una realización adicional de la presente invención que implica un electrolizador de tres compartimentos, el pH del catolito se mantiene entre 2 y 4.

10 En una realización de la presente invención que implica un electrolizador de tres compartimentos, la electrolisis se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 80°C. En una realización adicional de la presente invención que implica un electrolizador de tres compartimentos, la electrolisis se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 70°C. En una realización adicional de la presente invención que implica un electrolizador de tres compartimentos, la electrolisis se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 50°C.

15 En una realización de la presente invención, la velocidad de flujo de tanto ánodo como catolito oscila entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 100 l/min. En una realización adicional de la presente invención, la velocidad de flujo de tanto ánodo como catolito oscila entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 50 l/min. En una realización adicional de la presente invención, la velocidad de flujo de tanto ánodo como catolito es aproximadamente de 2 l/min.

20 En una realización de la presente invención, la electrolisis se lleva a cabo a una densidad de corriente que oscila entre aproximadamente 50 y aproximadamente 10000 A/m<sup>2</sup>. Una densidad de corriente de este tipo proporciona ventajosamente un depósito de hierro libre de dendritas. Además se describe que la electrolisis se lleva a cabo a una densidad de corriente de aproximadamente 2500 A/m<sup>2</sup>.

25 En una realización de la presente invención, la electrolisis se lleva a cabo a una densidad de corriente que oscila entre aproximadamente 3000 y aproximadamente 5000 A/m<sup>2</sup>. Una densidad de corriente de este tipo proporciona ventajosamente la producción de virutas de hierro. En una realización adicional de la presente invención, la electrolisis se lleva a cabo a una densidad de corriente de aproximadamente 4000 A/m<sup>2</sup>.

30 En una realización de la presente invención, la electrolisis se lleva a cabo a una densidad de corriente que oscila entre aproximadamente 5000 y aproximadamente 10000 A/m<sup>2</sup>. Una densidad de corriente de este tipo proporciona ventajosamente la producción de polvo de metal de hierro. Además se describe que la electrolisis se lleva a cabo a una densidad de corriente de aproximadamente 7000 A/m<sup>2</sup>.

35 Los separadores tal como se usan en el procedimiento de la presente invención pueden ser pasivos, tales como separadores (de diafragmas convencionales o activos, tales como membranas de intercambio iónico). En una realización de la presente invención, las membranas de intercambio catiónico y aniónico comprenden membranas convencionales.

40 El espacio entre electrodos también puede variarse, con un impacto bien conocido en la caída óhmica. En una realización de la presente invención, el espacio entre electrodos oscila entre aproximadamente 1 mm y aproximadamente 100 mm. En una realización adicional de la presente invención, el espacio entre electrodos oscila entre aproximadamente 2 mm y aproximadamente 50 mm. En una realización adicional de la presente invención, el espacio entre electrodos oscila entre aproximadamente 3 mm y aproximadamente 25 mm. En una realización adicional de la presente invención, el espacio entre electrodos oscila entre aproximadamente 4 mm y aproximadamente 10 mm.

45 La presente invención se ilustra adicionalmente a continuación por medio de los siguientes ejemplos no limitativos.

#### 50 Ejemplo 1

Preparación de una disolución de sulfato de metal rica en hierro y eliminación de trazas de cationes ferricos. Se usó un lote de sulfato de hierro (II) heptahidratado de un productor de pigmentos de titanio, también conocido como caparrosa, para preparar una disolución sintética. Se disolvió el material en agua desgasificada y desionizada. Después de la disolución completa de la sal soluble, se tomó una muestra para medir la densidad de masa, el contenido en hierro total y la concentración de cationes ferricos.

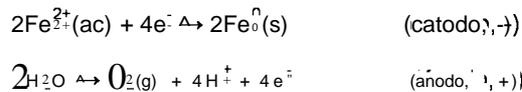
65 Después de la determinación de los cationes ferricos, se ajustó el pH de la disolución añadiendo o bien carbonato de hierro (II) o bien ácido sulfúrico hasta que el pH de la disolución alcanzó 3,5. A ese pH, cualquier traza de hierro ferrico precipitó como hidróxido ferrico que posteriormente se eliminó mediante filtración. Entonces se acidificó la

disolucion de sulfato de hierro clara hasta un pH de aproximadamente 0,5 (a este pH, la oxidacion por aire de hierro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) a hierro ferrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) se ralentiza). Se mantuvo una capa protectora de gas nitrogeno sobre la disolucion impidiendo adicionalmente cualquier oxidacion por aire. Pequeñas bolitas de polipropileno del orden de cm flotando sobre la disolucion ayudaron a impedir cualquier perdida de agua importante por evaporacion.

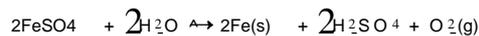
## Ejemplo 2

Ejemplo 2a - Electrolisis de la disolucion de sulfato de metal rica en hierro a pH 1,4 y 50°C (ejemplo comparativo): Se ajusto el pH de la disolucion de sulfato de metal rica en hierro del ejemplo 1 a 1,4 anadiendo cantidades mínimas de carbonato de hierro (II) y entonces se hizo circular dentro del compartimento catodico de un electrolizador. El electrolizador consistía en un electrolizador de tipo placa (figura 5) con dos compartimentos separados mediante una membrana de intercambio anionico. El electrodo geometrico y el area de superficie de membrana era de 929 cm<sup>2</sup> (pie cuadrado) y el espaciado entre cada electrodo y el separador era de una pulgada (2,54 cm). El compartimento catodico estaba equipado con una placa de catodo hecha de titanio CP (grado ASTM 2) suministrado por RMI (Niles, OH). Antes de la electrolisis, se ataco químicamente el catodo sumergiendolo en acido oxalico en ebullicion (el 10% en peso de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) y entonces se enjuago a fondo con agua desionizada hasta que no quedaran trazas de acido. El compartimento anódico estaba equipado con un ánodo dimensionalmente estable (dSa<sup>TM</sup>-O<sub>2</sub>) del tipo TiR-200® suministrado por Eltech Systems (Chardon, OH), compuesto por una placa de titanio CP (sustrato) recubierta con una carga alta de dióxido de iridio ( $\text{IrO}_2$ ) que actuaba como electrocatalizador para promover el desprendimiento de oxígeno ( $\text{Ti}/\text{IrO}_2$ ).

El anolito que circulaba en el bucle consistía en una disolucion acuosa del 30% en peso de acido sulfurico, siendo el resto agua desionizada. La electrolisis se realizo galvanostaticamente a una densidad de corriente global de 700 A/m<sup>2</sup>. La temperatura de funcionamiento era de 50°C y la velocidad de flujo en volumen de tanto catolito como anolito era de 2 l/min. A la densidad de corriente usada, la tension de celda global medida era de 3,25 V. Durante la electrolisis, se deposito metal de hierro puro en el catodo, mientras que los aniones sulfato migraron a traves de la membrana de intercambio anionico permeable hacia el compartimento anodico donde se oxidaba agua como gas oxígeno en la superficie del anodo, produciendo simultaneamente cationes hidronio. Las reacciones electroquímicas implicadas son tal como sigue:



Siendo por tanto la reaccion global la produccion de metal de hierro en el catodo, y oxígeno y acido sulfurico en el compartimento anodico:



Despues de dos horas de electrolisis continua, se apago la alimentacion y se abrio el electrolizador. La placa fina gris, lisa electrodepositada se separo facilmente del catodo de titanio por medios mecanicos. La masa medida era de 129 g. Despues de realizar un analisis químico final de la muestra a granel, estaba constituida por el 99,99% en peso de hierro. La eficacia de corriente faradaica estimada era del 95% y el consumo de energia especifica a 700 A/m<sup>2</sup> era de 3,47 kWh por kg de hierro puro.

Ejemplo 2b - Electrolisis de la disolucion de sulfato de metal rica en hierro a pH 2,8 y 60°C. Se ajusto el pH del sulfato de metal rico en hierro del ejemplo 1 a 2,8 (para no favorecer el desprendimiento de gas hidrogeno) anadiendo carbonato de hierro (II) y entonces se hizo circular dentro del compartimento catodico del electrolizador descrito anteriormente en el presente documento en el ejemplo 2a. La temperatura de funcionamiento era de 60°C. La electrolisis se realizo galvanostaticamente a una densidad de corriente global de 1000 A/m<sup>2</sup>. A la densidad de corriente usada, la tension de celda global medida era de 3,50 V. Despues de dos horas de electrolisis continua, se separo facilmente un electrodeposito liso, brillante del catodo de titanio por medios mecanicos. La masa medida era de 190 g. Despues de realizar un analisis químico final de la muestra, se determino que estaba constituida por el 99,99% en peso de hierro. La eficacia de corriente faradaica estimada era del 98% y el consumo de energia especifica a 1000 A/m<sup>2</sup> era de 3,42 kWh por kg de hierro puro.

Ejemplo 2c - Electrolisis de la disolucion de sulfato de metal rica en hierro a pH 3,5 y 25°C. Se ajusto el pH del sulfato de metal rico en hierro del ejemplo 1 a 3,5 (para no favorecer el desprendimiento de gas hidrogeno) anadiendo carbonato de hierro (II) y entonces se hizo circular dentro del compartimento catodico del electrolizador descrito anteriormente en el presente documento en el ejemplo 2a. La temperatura de funcionamiento era de 25°C. La electrolisis se realizo galvanostaticamente a una densidad de corriente global de 300 A/m<sup>2</sup>. A la densidad de corriente usada, la tension de celda global medida era de 2,90 V. Despues de dos horas de electrolisis continua, se separo facilmente un electrodeposito liso, brillante del catodo de titanio por medios mecanicos. La masa medida era de 55 g. Despues de realizar un analisis químico final de la muestra, se determino que estaba constituida por el 99,99% en peso de hierro. La eficacia de corriente faradaica estimada era del 95% y el consumo de energia especifica a 300 A/m<sup>2</sup> era de 2,93 kWh por kg de hierro puro.

### Ejemplo 3

Electrolisis de la disolucion de sulfato de metal rica en hierro usando un electrolizador de tres compartimentos (ejemplo comparativo). Se ajusto el pH del sulfato de metal rico en hierro del ejemplo 1 a 1,4 anadiendo carbonato de hierro (II) y entonces se hizo circular dentro del compartimento central del electrolizador de tres compartimentos. El electrolizador consistia en un electrolizador de tipo placa (figura 4) con tres compartimentos separados mediante una membrana de intercambio cationico y una de intercambio anionico. El electrodo geometrico y el area de superficie de membrana era de 929 cm<sup>2</sup> (pie cuadrado) y el espaciado entre cada electrodo y el separador era de una pulgada (2,54 cm). El espaciado entre cada membrana era de una pulgada (2,54 cm).

El compartimento catodico estaba equipado con una placa de catodo hecha de titanio CP (grado ASTM 2) suministrado por RMI (Niles, OH). Antes de la electrolisis, se ataco quimicamente el catodo sumergiendolo en acido oxalico en ebullicion (el 10% en peso de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y entonces se enjuago a fondo con agua desionizada hasta que no quedaran trazas de acido.

El compartimento anodico estaba equipado con un anodo dimensionalmente estable (DSA<sup>TM</sup>-O<sub>2</sub>) del tipo TiR-200® suministrado por Eltech Systems (Chardon, OH), compuesto por una placa de titanio CP (sustrato) recubierta con una carga alta de dióxido de iridio (IrO<sub>2</sub>) que actuaba como electrocatalizador para promover el desprendimiento de oxígeno (Ti/IrO<sub>2</sub>).

El catolito que circulaba en el bucle dentro del compartimento catodico consistia en una disolucion acuosa de 600 g/l de sulfato de hierro (II) heptahidratado a un pH de 1,4, mientras que el anolito que circulaba en el bucle dentro del compartimento anodico consistia en una disolucion acuosa del 30% en peso de acido sulfurico, siendo el resto agua desionizada.

La electrolisis se realizo galvanostaticamente a una densidad de corriente global de 1000 A/m<sup>2</sup>. La temperatura de funcionamiento era de 50°C y la velocidad de flujo en volumen de catolito, anolito y disolucion rica en hierro era de 2 l/min. A la densidad de corriente usada, la tension de celda global medida era de 3,90 V.

Durante la electrolisis, los cationes ferrosos de la disolucion de sulfato de metal rica en hierro atravesaron la membrana de intercambio cationico y se deposito metal de hierro puro en el catodo. Los aniones sulfato migraron a traves de la membrana de intercambio anionico permeable hacia el compartimento anodico donde se oxidaba agua como gas oxígeno en la superficie del anodo, produciendo simultaneamente cationes hidronio.

Despues de dos horas de electrolisis continua, se apago la alimentacion y se abrio el electrolizador: El metal de hierro brillante electrodepositado se separo facilmente del catodo de titanio por medios mecanicos. La masa medida era de 184 g. La eficacia de corriente faradaica estimada era del 95% y el consumo de energia especifica a 1000 A/m<sup>2</sup> era de 3,94 kWh por kg de hierro puro.

Los resultados y caracteristicas de los experimentos de electrolisis llevados a cabo en los ejemplos 2a (ejemplo comparativo), 2b, 2c, y 3 (ejemplo comparativo) se resumen a continuacion en el presente documento en la tabla 1.

Tabla 1: Resultados y caracteristicas de experimentos de electrolisis

	Ejemplo 2a	Ejemplo 2b	Ejemplo 2c	Ejemplo 3
pH del catolito (25°C)	1,4	2,8	3,5	1,4
Temperatura del catolito (°C)	50	60	25	50
Diseño de electrolizador (nº de compartimentos)	2	2	2	3
Densidad de corriente catódica (A/m <sup>2</sup> )	700	1000	300	1000
Tensión de celda (U <sub>cel</sub> /V)	3,25	3,50	2,90	3,80
Eficacia de corriente faradaica (%)	95	98	95	95
Consumo de energía específica de hierro (kWh/kg)	3,470	3,420	2,930	3,800

Debe entenderse que la invencion no esta limitada en su aplicacion a los detalles de construccion y partes tal como se describio anteriormente en el presente documento. La invencion es capaz de otras realizaciones y puede ponerse en practica de diversas maneras. Tambien debe entenderse que la fraseologia o terminologia usada en el presente documento es con el fin de descripcion y no de limitacion.

### Bibliografía

1. Fisher, F. Process for the manufacture of ductile electrolytic iron -- Patent estadounidense 4992:951

expedida el 23 de mayo de 1911.

2. Cleaves, H. E. y Thompson, J. G. *The Metal Iron. Parte 1. Preparation of High Purity Iron*; capítulos 1 y 2. páginas 3-60. Alloys of Iron Research Monograph Series, McGraw-Hill, Nueva York (1935):

3. Burges, C. F. *Trans American Electroplaters Society* 5, 201 (1904):

4. Cowper-Coles, S. O. An improved process for the production of iron by electrodeposition -- Patente britanica 191028226 (expedida el 5 de diciembre de 1910)

5. Mostad, E., Rolseth, S. y Thonstad, J. Electrowinning of iron from sulphate solutions. *Hydrometallurgy*, 90(2-4) 213-220 (2008):

6. Lahitte, C.; Hita, A.; Schneider, H.; Durand, G.; Pareau, D. y Stambouli, M. Regeneration by liquid-liquid extraction of acids from aqueous solutions containing metals (documento WO 02081779A2):

7. Cardarelli, F. *Materials Handbook: a Concise Desktop Reference*. Segunda edicion. Springer Londres, Nueva York, páginas 556-590 (2008).

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento electroquímico para la recuperación de hierro metálico o una aleación rica en hierro, oxígeno y ácido sulfúrico a partir de una disolución de sulfato de metal rica en hierro, dicho procedimiento que comprende:
  - a) proporcionar una disolución de sulfato de metal rica en hierro;
  - b) electrolizar dicha disolución de sulfato de metal rica en hierro en un electrolizador que comprende un compartimento catódico equipado con un cátodo que tiene un sobrepotencial de hidrógeno igual o mayor que el de hierro y que contiene un cátolito que tiene un pH que oscila entre 2 y 6; un compartimento anódico equipado con un ánodo y que contiene un anolito; y un separador que permite el paso de aniones; y
  - c) recuperar hierro o aleación rica en hierro electrodepositado, ácido sulfúrico y gas oxígeno; en el que:
    - electrolizar dicha disolución de sulfato de metal rica en hierro provoca que se electrodeposite hierro o una aleación rica en hierro en el cátodo, que se desprenda gas oxígeno naciente en el ánodo, que se acumule ácido sulfúrico en dicho compartimento anódico y que se produzca una disolución empobrecida en hierro.
2. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que la etapa a) incluye lixiviar una materia prima rica en hierro para producir una suspensión; y someter dicha suspensión a una etapa de separación para proporcionar la disolución de sulfato de metal rica en hierro.
3. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que la disolución empobrecida en hierro se repone con disolución de sulfato de metal rica en hierro nueva y se recircula.
4. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de atacar químicamente el cátodo antes de la etapa de electrolización.
5. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que el pH del cátolito se ajusta a un pH que oscila entre 2 y 4.
6. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que el cátodo tiene una sobretensión a  $200 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  mayor de aproximadamente 466 mV en  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  de disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$  y una sobretensión a  $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  mayor de aproximadamente 800 mV en  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  de disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$ .
7. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que el cátodo comprende un material o está recubierto con un material seleccionado del grupo que consiste en níquel, aleación de níquel, hierro, aleación de hierro, titanio, aleación de titanio, zirconio, aleación de zirconio, zinc, aleación de zinc, cadmio, aleación de cadmio, estano, aleación de estano, cobre, aleación de cobre, plomo, aleación de plomo, niobio, aleación de niobio, oro, aleación de oro, mercurio y una amalgama metálica que incluye mercurio, preferiblemente titanio o aleación de titanio, y más preferiblemente una aleación de paladio y titanio.
8. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 4, en el que la etapa de ataque químico comprende tratar el cátodo con un ácido, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico y una mezcla de ácido nítrico y fluorhídrico.
9. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que el anolito comprende una disolución de ácido sulfúrico, que comprende preferiblemente una concentración que oscila entre el 5 y el 60% en peso, y más preferiblemente comprende una concentración del 30% en peso.
10. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 9, en el que el anolito circula en un bucle dentro del compartimento anódico.
11. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que la disolución de sulfato de metal rica en hierro que actúa como cátolito circula en un bucle dentro del compartimento catódico.
12. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que el ánodo es un ánodo dimensionalmente estable que comprende cualquiera de
  - i) un material de fórmula  $M/M_xO_y-A_zO_r$ , en la que:

- 5 a) M es un metal refractario o una aleacion con una propiedad de accion de valvula, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en titanio, aleacion de titanio, zirconio, aleacion de zirconio, hafnio, aleacion de hafnio, vanadio, aleacion de vanadio, niobio, aleacion de niobio, tantalio y aleacion de tantalio;
- 10 b)  $MxOy$  es un oxido metalico de un metal valvular; preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $NbO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $TaO_2$ , y  $Ta_2O_5$ ; y
- 10 c)  $AzOt$  es un oxido de metal electrocatalitico de un metal noble, un oxido de los metales del grupo del platino, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en  $RuO_2$ ,  $IrO_2$  y  $PtOx$ , o un oxido metalico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en  $SnO_2$ ,  $Sb_2O_5$  o  $Bi_2O_3$ ;
- 15 ii) un material ceramico electronicamente conductor; que comprende preferiblemente oxidos de titanio que tienen la formula general  $Ti_nO_{2n-i}$ , en la que n es un numero entero igual a o mayor de 3;
- 15 iii) un oxido conductor que tiene una estructura de espinela  $AB_2O_4$ , en la que
- 20 a) A se selecciona del grupo que consiste en Fe(II), Mn(II) y Ni(II); y
- 20 b) B se selecciona del grupo que consiste en Al, Fe(III), Cr(III) y Co(III);
- iv) un oxido conductor que tiene una estructura de perovskita  $ABO_3$ , en la que
- 25 a) A se selecciona del grupo que consiste en Fe(II), Mn(II), Co(II) y Ni(II); y
- 25 b) B es Ti(IV);
- v) un oxido conductor que tiene una estructura de pirocloro  $AB_2O_7$ , en la que
- 30 a) A se selecciona del grupo que consiste en Fe(II), Mn(II), Co(II) y Ni(II); y
- 30 b) B es Ti(IV);
- 35 vi) un material a base de carbono, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en grafito, grafito impermeable y carbono vítreo; o
- 40 vii) plomo o una aleacion de plomo, seleccionada preferiblemente del grupo que consiste en aleaciones de plomo-plata, aleaciones de plomo-estano, aleaciones de plomo-antimonio, y aleaciones de antimonio y plomo-estano.
- 45 13. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 12, en el que el oxido metalico de un metal valvular forma una capa protectora impermeable fina sobre el metal refractario o la aleacion del metal refractario.
- 45 14. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que la etapa b) se realiza en un electrolizador de dos compartimentos que comprende una membrana de intercambio ionico, preferiblemente una membrana de intercambio anionico, que separa el compartimento anodico del compartimento catodico.
- 50 15. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 11, en el que la etapa b) se realiza en un electrolizador de tres compartimentos que comprende un compartimento central dispuesto entre el compartimento anodico y el compartimento catodico y en el que una membrana de intercambio ionico separa los compartimentos anodico y catodico del compartimento central, preferiblemente en el que una membrana de intercambio anionico separa el compartimento anodico del compartimento central y en el que una membrana de intercambio cationico separa el compartimento catodico del compartimento central.
- 55 16. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 15, en el que la disolucion de sulfato de metal rica en hierro circula dentro del compartimento central.
- 60 17. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 15, en el que el catolito circula en un bucle dentro del compartimento catodico.
- 65 18. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 17, en el que el catolito comprende una disolucion de sulfato de hierro (II) heptahidratado, preferiblemente una disolucion de sulfato de hierro (II) heptahidratado que tiene una concentracion que oscila entre 1 y 800 g/l, mas preferiblemente una disolucion de sulfato de hierro (II) heptahidratado que tiene una concentracion de 600 g/l.

19. Procedimiento electroquímico según una cualquiera de las reivindicaciones 10, 11 o 17, en el que el ánodo o cátodo comprende una velocidad de flujo que oscila entre 0,1 l/min y 100 l/min, preferiblemente entre 0,1 l/min y 30 l/min, mas preferiblemente es de 2 l/min.
- 5 20. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que la etapa b) se realiza bajo corriente constante y a una densidad de corriente que oscila entre 50 y 10000 A/m<sup>2</sup>.
21. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que la etapa b) se realiza a una temperatura que oscila entre 20 y 100°C, preferiblemente entre 30°C y 70°C y mas preferiblemente es de 50°C.
- 10 22. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que el gas oxígeno naciente recuperado se seca y licua adicionalmente.
- 15 23. Procedimiento electroquímico según la reivindicación 1, en el que el ácido sulfúrico recuperado se concentra y/o recircula.

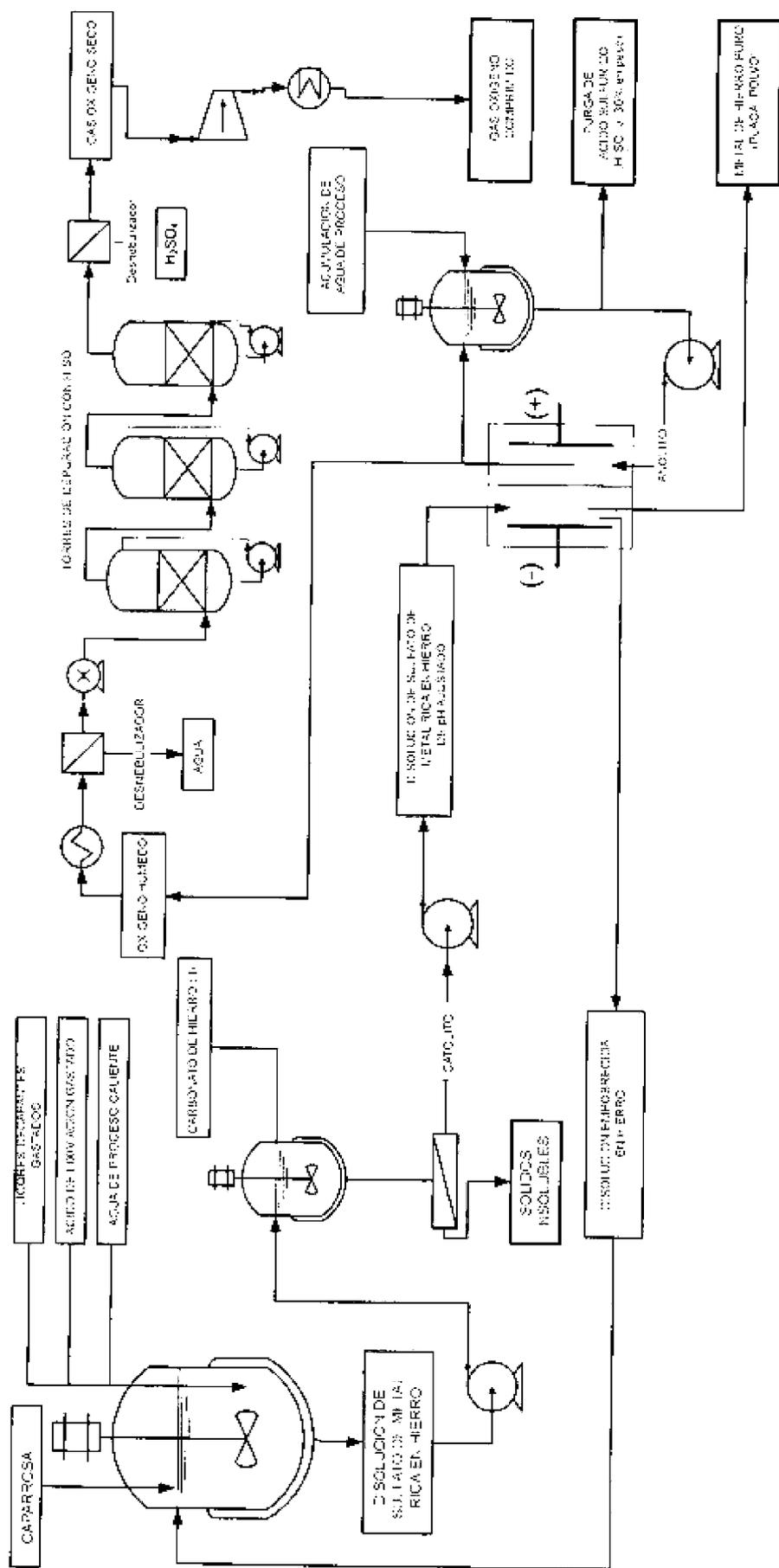


Figura 1



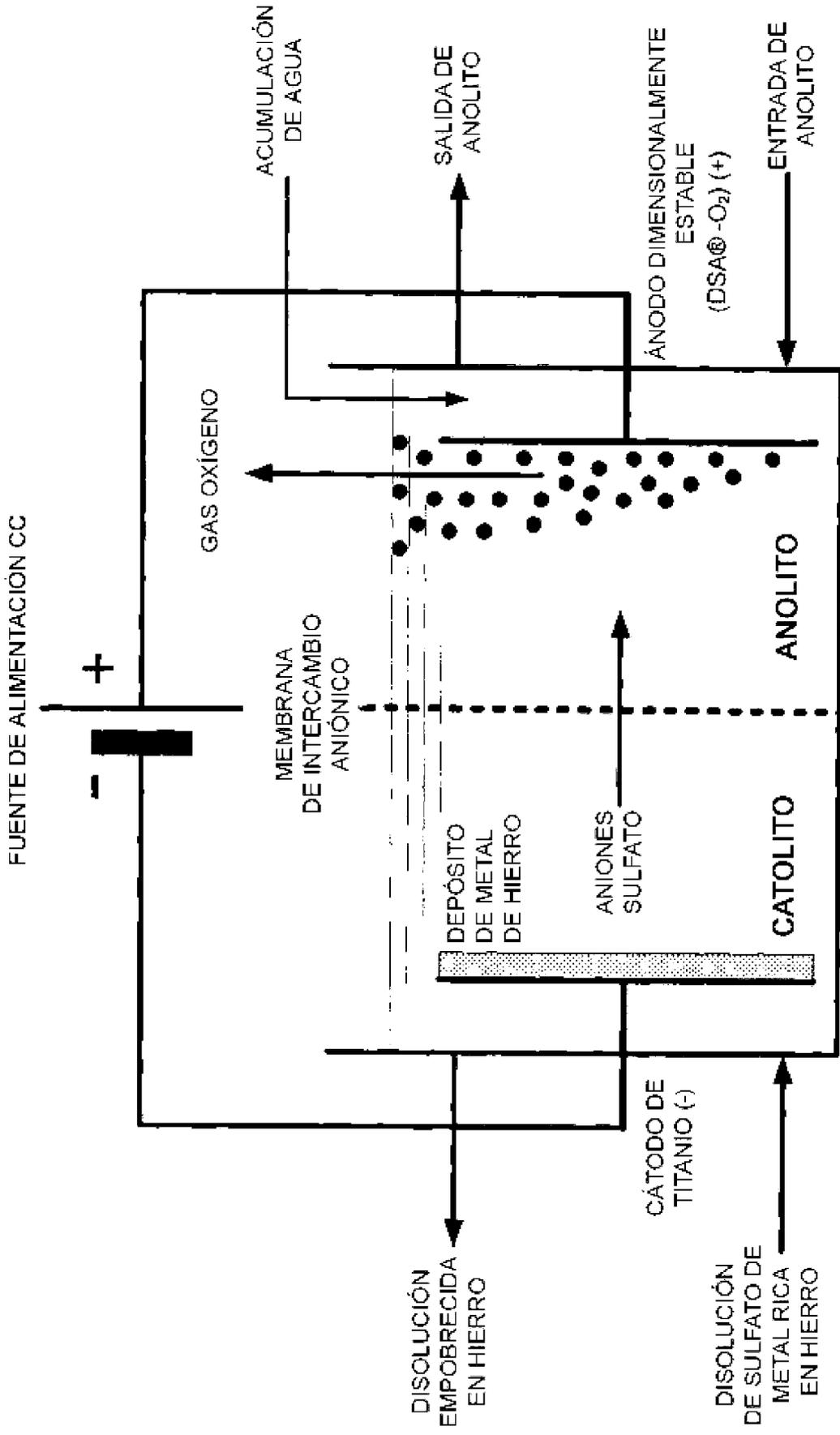


Figura 3

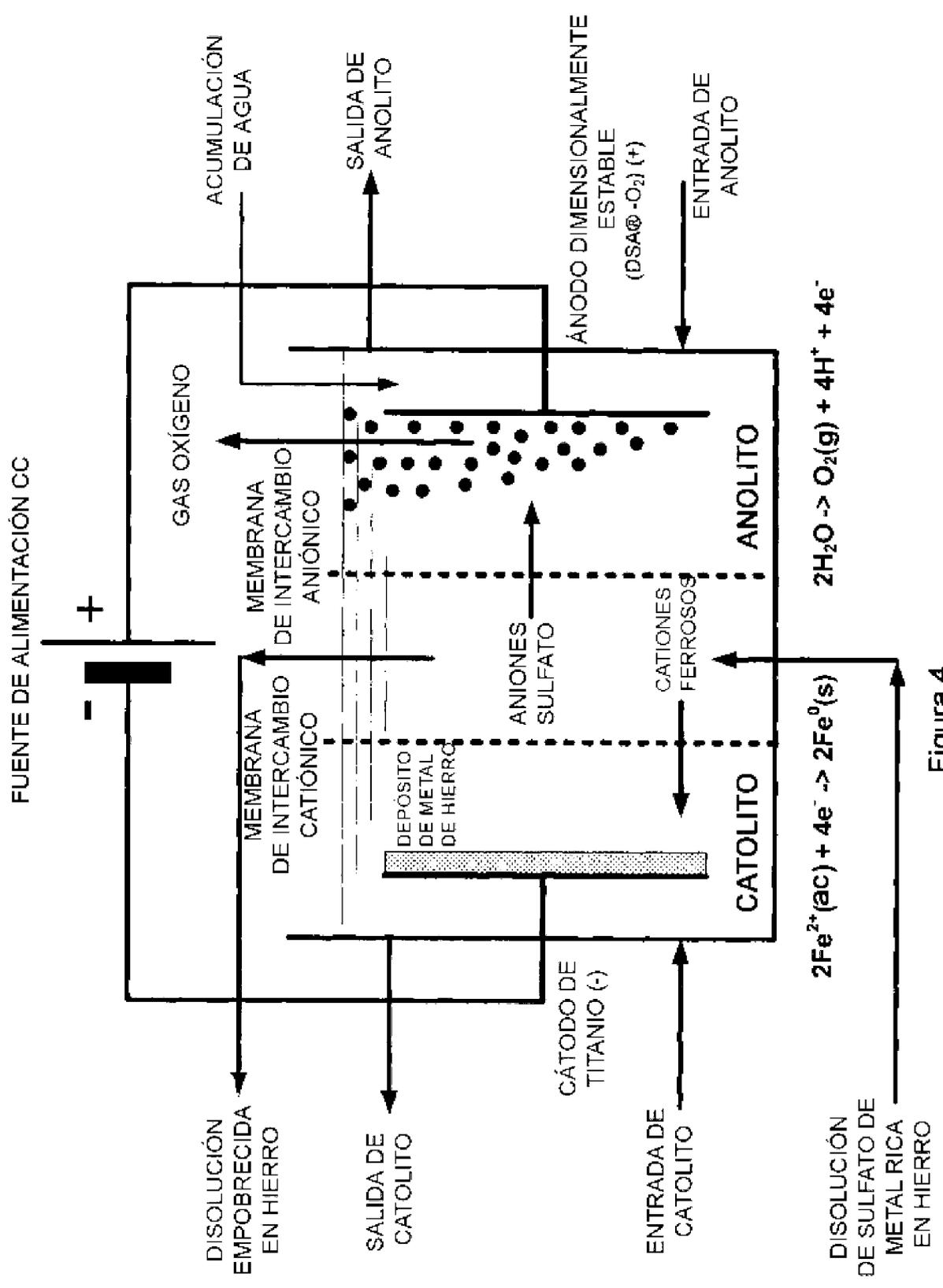


Figura 4

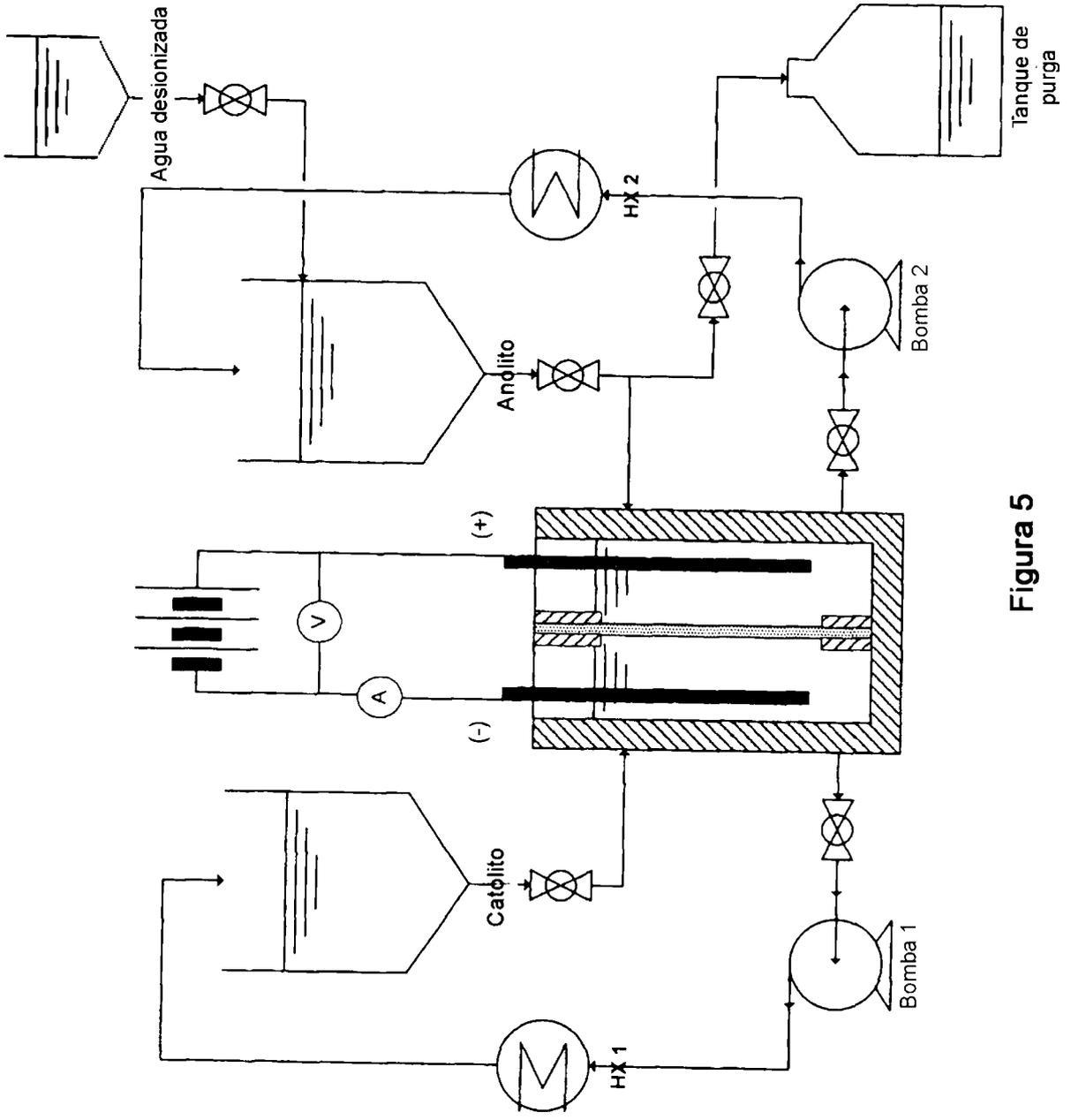


Figura 5