

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO ELETROQUÍMICO PARA A RECUPERAÇÃO DE VALORES DE FERRO METÁLICO E DE ÁCIDO SULFÚRICO A PARTIR DE RESÍDUOS DE SULFATO RICOS EM FERRO, RESÍDUOS DE MINERAÇÃO E LÍQUIDOS DE DECAPAGEM"**.

5

Campo

A presente invenção refere-se a um processo eletroquímico para a recuperação de ferro metálico, ligas ricas em ferro, valores de oxigênio e de ácido sulfúrico a partir de resíduos de sulfatos de metal ricos em ferro.

10

Mais especificamente, a presente invenção refere-se a um processo eletroquímico para a recuperação de ferro metálico, ligas ricas em ferro, oxigênio e ácido sulfúrico a partir de resíduos de sulfato de metal ricos em ferro tais como sulfato ferroso, líquidos de decapagem e qualquer outro líquido ou solução de sulfato de metal rico em ferro tais como aqueles produtos secundários na mineração, metalurgia, e nas indústrias química e de pigmentos de dióxido de titânio.

15

Antecedentes

Na fabricação do pigmento de dióxido de titânio branco através do processo do sulfato um material de alimentação rico em titânio (como por exemplo, ilmenita, escória de titânio) é primeiro secado até um teor de umidade de menos do que 0,1% em peso. O material em bruto secado é em seguida triturado em um moinho de bolas até um tamanho médio de partícula de cerca de 40 μm . Se for usada a escória de titânio, a quantidade mínima de ferro metálico livre é removida por meio de separação magnética para evitar a evolução perigosa do gás de hidrogênio durante a digestão subsequente.

20

25

30

Uma etapa de digestão em batelada é executada em seguida, na qual o material triturado (como por exemplo, ilmenita, escória de titânio ou uma combinação) é misturado com ácido sulfúrico concentrado (93 a 98% em peso de H_2SO_4). O número ácido (a proporção em peso de ácido sulfúrico para o material em bruto) é escolhido de tal forma que a proporção final de H_2SO_4 para TiO_2 em uma etapa de hidrólise seguinte é de cerca de 1.8.

A reação é iniciada de forma usual através da injeção de vapor de água superaquecido. A temperatura inicial se eleva para cerca de 70°C que é principalmente devido à entalpia de hidratação do ácido sulfúrico. A temperatura aumenta ainda mais até cerca de 220°C devido à entalpia liberada pela própria reação de sulfatação. A mistura deixada permanecer em 220°C durante
5 várias horas.

A torta de reação é em seguida dissolvida em água fria para evitar a hidrólise prematura. Se for usada a escória de titânio, os cátions de titânio trivalentes (Ti^{3+}) (devido ao eletrodo potencial padrão negativo da dupla redox [$E^0_{298,15K}(TiO^{2+}/Ti^{3+}) = -0,100$ V/SHE]) de acordo com a reação redox:
10 $Ti^{3+} + Fe^{3+} + H_2O \rightarrow TiO^{2+} + Fe^{2+} + 2H^+$. Com a ilmenita, fragmentos de metal de ferro (Fe) têm que ser adicionados para a redução de todos os cátions férricos de acordo com a reação redox: $Fe^0_{(s)} + Fe^{3+} \rightarrow 2Fe^{2+}$.

A solução é em seguida deixada clarificar através do assentamento e filtragem com a utilização de um filtro rotativo a vácuo para a remoção de quaisquer resíduos não dissolvidos. O líquido clarificado contém cerca de 200 a 300 g/l de sulfato de titanila ($TiOSO_4$) e cerca de 30 a 50 g/l de ferro total quando é usada somente a escória de titânio. NO entanto, até 120 a 150 g/l de ferro total está presente na solução quando é usada a ilmenita
20 (em seguida a redução dos cátions férricos através da adição de fragmentos metálicos de ferro). A solução rica em ferro é resfriada para permitir a cristalização do hepta-hidrato de sulfato (II) de ferro ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), denominado de sulfatos ferrosos ou melanterita quando é encontrado na natureza como um mineral.

O restante do líquido esgotado contém cerca de 170 a 230 g/l de TiO_2 , 20 a 20 g/l de ferro e 20 a 28 g/l de H_2SO_4 . O óxi-hidrato de titânio é precipitado através da hidrólise de 95 a 110°C, filtrado, lavado, aditivado com aditivos de pigmentos e finalmente calcinado a de 800 a 1100°C para a produção do pigmento branco desejado. Em seguida à hidrólise, o líquido
30 gasto contém cerca de 20% em peso de H_2SO_4 e cerca de 20 a 30 g/l de ferro.

Quando a ilmenita é usada como o material de alimentação, são ge-

radas quantidades significativas de sulfato ferroso e de líquidos de sulfato ricos em ferro como subprodutos. Esses subprodutos podem em sua maioria compreender sulfato ferroso e ácido sulfúrico gasto ou uma combinação dos mesmos. Os subprodutos reais são de fato mais complexos na medida em
5 que eles consistem em um resíduo que é feito essencialmente dos sais acima contaminados com outros sulfatos de metal se a lavagem dos cristais de sulfato ferroso não for completa.

A comercialização do sulfato ferroso como um agente de floculação no tratamento de águas servidas ou como um aditivo no cimento para
10 impedir os riscos relacionados com o cromo hexavalente é dificultada pelo volume importante do produto quando comparado ao teor de ferro do mesmo e o seu valor baixo de mercado. Por esse motivo, a colheita de ferro como um metal e a recuperação de ácido sulfúrico a partir dos resíduos de sulfato reduz grandemente o gerenciamento dos resíduos e os custos associados
15 com os mesmos.

Até agora, exceto com relação à diálise e à extração do solvente que foram usadas para a recuperação do ácido sulfúrico gasto a partir de líquidos de decapagem, nenhum processo eletroquímico foi usado para a recuperação de ambos o ferro metálico e o ácido sulfúrico a partir dos sub-
20 produtos produzidos na indústria de pigmento de dióxido de titânio.

Parece, a partir da técnica precedente que tem sido feito um trabalho extenso desde a segunda metade do século dezoito com relação à deposição elétrica do metal de ferro a partir de soluções que contenham ferro. De fato, diversos processos para a galvanização e refinamento eletrolítico
25 de ferro em metal são conhecidos. De modo usual, o objetivo desses processos é o de preparar um metal de ferro eletrolítico de alta pureza e em um grau menor de pós de metal de ferro puros. Usualmente os eletrólitos mais comuns foram baseados em cloreto de ferro (II) [1] ou em sulfato de ferro (II) [2] ou em uma mistura de ambos.

30 A maioria dos processos eletroquímicos conhecidos foi originalmente projetada para a galvanização de ferro metálico no catodo enquanto que a reação no anodo usualmente consistiu na dissolução anódica de um

anodo solúvel feito ferro impuro, ferro gusa, aço leve em forma de batelada ou em pedaços ou "turnings" contidos em uma bolsa feita de tecido de vidro, ou de tecidos sintéticos tais como Orlon® e Dynel® com a finalidade de reter a lama insolúvel. Nesses processos, o uso de anodos do tipo consumível
5 assegura um suprimento contínuo de cátions de ferro ao banho e impede as reações anódicas indesejáveis tais como a evolução de oxigênio nascente corrosivo o que ocorre normalmente em eletrólitos de sulfato [3,4].

Nenhum desses processos previu com relação à recuperação eficiente e simultânea de ferro e de ácido sulfúrico a partir de soluções de sulfato de metal ricas em ferro. A única tentativa para a recuperação de ferro
10 em metal de forma eletrolítica a partir de uma solução de sulfato que continha ferro foi o processo Pyror, que foi revisto recentemente [5]. Nesse processo, o líquido de sulfato rico em ferro foi submetido à eletrólise em um dispositivo de eletrólise de dois compartimentos compreendendo anodos de
15 chumbo e diafragmas feitos de diversos materiais de tecido. Devido à baixa concentração de ferro ferroso (25 g/l de Fe) no católito, o deca-hidrato de sulfato de sódio foi adicionado como um eletrólito de suporte para ser alcançada uma concentração final de cerca de 90 a 100 g/l de Na₂SO₄. O anólito foi composto de 55 a 60 g/l de ácido sulfúrico, 55 a 65 g/l de sulfato de sódio
20 e 25 g/l de ferro férrico. A eletrólise foi realizada em uma temperatura que variava a partir de 70°C até 80°C sob uma corrente de baixa densidade de 250 A/m², com uma voltagem total de célula de 3,75 V e uma eficiência de corrente catódica de 85%.

As limitações principais desse processo são as que se seguem:
25 (1) um rendimento em espaço de tempo baixo de 0,260 kg.m⁻²h⁻¹ devido à baixa densidade da corrente; (2) a impossibilidade da recuperação de ácido sulfúrico puro a partir do anólito devido à presença de sulfato de sódio que tinha que ser removido e a contaminação por ferro férrico, chumbo, antimônio e estanho; e (3) o elevado consumo específico de energia de 4,25
30 kW/h/kg para o ferro em metal devido à elevada voltagem de célula informada.

Em vista das estritas especificações com relação ao conteúdo

de impurezas do ácido sulfúrico as dificuldades acima impediram o uso desse processo para a recuperação dos valores de ferro e de ácido sulfúrico a partir de resíduos de sulfato a partir de subprodutos durante a fabricação do pigmento de dióxido de titânio. A única alternativa com relação à eletrólise foi a recuperação do ácido sulfúrico e do ferro por meio de extração com solvente [6]. No entanto, até o tempo presente, esse processo nunca alcançou uma escala de uso comercial devido ao custo proibitivo dos solventes orgânicos envolvidos.

Continua existindo a necessidade com relação a um processo econômico e eficiente para a recuperação de ambos os valores de ferro em metal e de ácido sulfúrico a partir de resíduos de sulfato de metal ricos em ferro, especialmente aqueles resultantes de subprodutos produzidos na indústria de pigmentos de titânio.

A presente descrição refere-se a um número de documentos, os teores dos quais ficam incorporados aqui, neste pedido de patente por referência em suas totalidades.

Sumário

A presente invenção em seu sentido mais amplo refere-se a um processo eletroquímico para a recuperação de ferro metálico ou uma liga rica em ferro, oxigênio e ácido sulfúrico a partir de resíduos de sulfatos de metal ricos em ferro.

Como reivindicado de forma ampla, a presente invenção refere-se a um processo eletroquímico para a recuperação de ferro metálico ou uma liga rica em ferro, oxigênio e ácido sulfúrico a partir de uma solução de sulfato rica em ferro, o processo compreendendo:

prover uma solução de sulfato de metal rica em ferro;

submeter à eletrólise a solução de sulfato de metal rica em ferro em um dispositivo de eletrólise que compreenda: um compartimento catódico equipado com um cátodo que tenha um superpotencial de hidrogênio igual ou mais alto do que aquele do ferro e que contenha um católito que tenha um pH abaixo de cerca de 6,0; um compartimento do anodo equipado com um anodo e que contenha um anólito; e um separador que permita a

passagem do ânion; e

recuperar o ferro ou a liga rica em ferro eletrodepositada, o ácido sulfúrico e o gás oxigênio;

em que a eletrólise da solução de metal rica em ferro faz com
5 que o ferro ou a liga rica em ferro seja eletrodepositada no cátodo, o gás oxigênio nascente se envolva no anodo, o ácido sulfúrico se acumule no compartimento do anodo e uma solução exaurida do ferro seja produzida.

Em uma modalidade da presente invenção, a etapa de prover uma solução de sulfato de metal rica em ferro compreende a lixiviação de
10 um material de alimentação rico em ferro. Em outra modalidade da presente invenção, a etapa de prover uma solução de sulfato de metal rica em ferro compreende a dissolução de sulfato ferroso dentro de água acidificada. Em ainda outra modalidade da presente invenção, o material de alimentação rico em ferro é selecionado a partir do grupo que consiste em sulfato ferroso e
15 sulfatos de ferro produzidos como subprodutos da fabricação de pigmentos de dióxido de titânio, resíduos de mineração ricos em ferro tais como os subprodutos na fabricação de rutilos sintéticos e minérios de ferro. Em ainda outra modalidade da presente invenção, a solução de sulfato de metal rica em ferro é obtida tanto através da lixiviação ou da dissolução de minérios de
20 ferro e concentrados em ácido sulfúrico gasto ou líquidos de decapagem que contenham ácido sulfúrico livre. Os exemplos não limitativos de minérios e concentrados de ferro compreendem os óxidos, carbonatos e sulfetos.

Em uma modalidade da presente invenção, o pH do católito é ajustado para uma faixa de pH a partir de cerca de 0,5 até cerca de 6. Em
25 outra modalidade da presente invenção, o pH do católito é ajustado para um pH que varia a partir de cerca de 1,0 até cerca de 5,0. Em uma modalidade adicional da presente invenção, o pH do católito é ajustado para um pH que varia a partir de cerca de 1,5 até cerca de 4,5. Em outra modalidade da presente invenção, o pH do católito é ajustado para um pH que varia a partir de
30 cerca de 2,0 até cerca de 4,0.

Em uma modalidade da presente invenção, o cátodo tem uma supervoltagem para a descarga do cátion de hidrogênio a 200 A.m^{-2} de mais

do que cerca de 466 mV em uma solução de H_2SO_4 de $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ a 25°C e uma supervoltagem para a descarga do cátion hidrogênio a 1000 A.m^{-2} de mais do que cerca de 800 mV em uma solução de H_2SO_4 de $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ a 25°C .

5 Em uma modalidade da presente invenção, o cátodo compreende um material que é revestido com um material selecionado a partir do grupo que consiste de níquel, liga de níquel, ferro, liga de ferro, titânio, liga de titânio, zircônio, liga de zircônio, zinco, liga de zinco, cádmio, liga de cádmio, estanho, liga de estanho, cobre, liga de cobre, chumbo, liga de chumbo, nió-
10 bio, liga de nióbio, ouro, liga de ouro, mercúrio, liga de mercúrio e uma amálgama de metais incluindo o mercúrio.

 Em uma modalidade da presente invenção, a etapa de eletrólise é realizada em um dispositivo de eletrólise de dois compartimentos que compreende uma membrana de troca de íon que separa o compartimento
15 anódico do compartimento catódico.

 Em uma modalidade da presente invenção, a etapa de eletrólise é realizada em um dispositivo de eletrólise de três compartimentos que compreende um compartimento central disposto entre o compartimento anódico e o compartimento catódico e no qual a membrana de troca de íon separa os
20 compartimentos anódico e catódico do compartimento central.

 O precedente e outros objetivos, vantagens e características da presente invenção se tornarão mais aparentes quando da leitura da descrição não restritiva que se segue de modalidades específicas da mesma, oferecidos somente a título de exemplo com referência aos desenhos que a
25 acompanham.

Breve Descrição dos Desenhos

Nos desenhos em anexo:

 A figura 1 é um diagrama de um fluxograma que ilustra as diversas etapas do processo eletroquímico, de acordo com uma primeira modalidade da presente invenção, com base em um dispositivo de eletrólise de
30 dois compartimentos, e executando a eletrólise com uma solução de sulfato de metal rica em ferro com um pH ajustado.

A figura 2 é um diagrama de um fluxograma que ilustra as diversas etapas do processo eletroquímico, de acordo com uma primeira modalidade da presente invenção, com base em um dispositivo de eletrólise de três compartimentos, e executando a eletrólise com uma solução de sulfato de metal rica em ferro com um pH ajustado.

A figura 3 é uma ilustração esquemática de um dispositivo de eletrólise de dois compartimentos usado em algumas modalidades da presente invenção ilustrando as reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos.

A figura 4 é uma ilustração esquemática de um dispositivo de eletrólise de três compartimentos usado em algumas modalidades da presente invenção ilustrando as reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos.

A figura 5 é uma ilustração esquemática de um dispositivo de eletrólise de dois compartimentos de acordo com outra modalidade da presente invenção.

Descrição

Com a finalidade de prover um entendimento claro e consistente dos termos usados na presente especificação, um número de definições é provido abaixo. Além disso, a não ser que definidos de outra forma, os termos técnicos e científicos na forma em que são usados aqui, neste pedido de patente, têm os mesmos significados como entendidos comumente por uma pessoa versada na técnica à qual a invenção pertence.

O uso das palavras "um" e "um/uma" quando usados em conjunto com o termo "compreendendo" nas reivindicações e/ou na especificação podem significar "um", porém também é consistente com o significado de "um ou mais", "pelo menos um", e "um ou mais do que um". De forma similar, a palavra "outro" pode significar pelo menos um segundo ou mais

Na forma usada nesta especificação e nas reivindicações, as palavras "compreendendo" (e qualquer forma de compreendendo tal como "compreende" e "compreende"), "tendo" (e qualquer forma de tendo tal como "tem" ou "ter"). "incluindo" (e qualquer forma de incluindo tal como "incluir" e

"inclui", ou "contendo" (e qualquer forma de contendo tal como "contêm" e "contém"), são inclusivas ou de final aberto e não excluem elementos ou etapas dos processos adicionais não mencionados.

O termo "cerca" é usado para indicar que um valor inclui uma
5 variação de erro inerente com relação ao dispositivo ou ao método que está sendo empregado para a determinação do valor.

Diversos materiais de alimentação ricos em ferro podem ser usados no processo da presente invenção, incluindo, porém não limitados a resíduos de sulfato ricos em ferro, por exemplo, a partir da digestão em ácido sulfúrico de minérios com titânio, líquidos de lixiviação ácida gastos, líquidos de decapagem ou outro líquido ou solução de sulfato de metal rico em ferro. O material de alimentação pode ser sólido, anidro, em forma de suspensão espessa ou em solução. Em uma modalidade da presente invenção, o material de alimentação rico em ferro é selecionado a partir do grupo que
10 consiste em sulfatos ferrosos e sulfatos de ferro subproduzidos durante a fabricação de pigmento de óxido de titânio, resíduos de mineração ricos em ferro, tais como os produzidos na fabricação de rútilos e minérios de ferro. Os exemplos não limitativos de minérios de ferro compreendem carbonatos e sulfetos, Em ainda outra modalidade da presente invenção, a solução de sulfato de metal rica em ferro é obtida através da dissolução de sulfatos ferrosos e/ou sulfatos de ferro dentro de água de processamento ou dentro de soluções de decapagem gastas ricas em ferro. Em ainda outra modalidade da presente invenção, as soluções de sulfato de metal ricas em ferro são obtidas a partir de uma mistura de soluções de decapagem gastas ricas em
15 ferro e soluções de ácido sulfúrico gasto que se originem a partir de diversos processos industriais. Em ainda outra modalidade da presente invenção, as soluções de sulfato de metal ricas em ferro são obtidas a partir de restos de ferro metálico e de ligas dissolvido em ácido sulfúrico gasto ou líquidos de decapagem gastos que contenham ácido sulfúrico livre. Em ainda outra modalidade da presente invenção, as soluções de sulfato de metal ricas em
20 ferro são obtidas tanto através de lixiviação ou de dissolução de minérios de ferro ou concentrados tais como óxidos de ferro, carbonatos de ferro e sulfeto

tos de ferro em ácido sulfúrico gasto ou em líquidos de decapagem gastos que contenham ácido sulfúrico livre.

Na forma usada aqui, neste pedido de patente, a expressão "dispositivo de eletrólise" indica um dispositivo de eletrólise de dois ou de
5 três compartimentos. Os dispositivos de eletrólise usados no processo da presente invenção compreendem um compartimento anódico e um compartimento catódico, separados por uma membrana de troca de íon.

Na forma usada aqui, neste pedido de patente, quando se referindo a um dispositivo de eletrólise, a expressão "compartimento não anódico"
10 co" indica o compartimento catódico de um dispositivo de eletrólise de dois compartimentos e/ou o compartimento central de um dispositivo de eletrólise de três compartimentos. Para mais clareza, a expressão não indica o compartimento catódico de um dispositivo de eletrólise de três compartimentos.

Na forma usada aqui, neste pedido de patente, a expressão superpotencial (também conhecida como supervoltagem) indica de um modo
15 geral, de acordo com a definição dada por Gerischer, a diferença entre o potencial elétrico de um eletrodo sob a passagem de uma corrente e o valor termodinâmico do potencial eletrodo na ausência de eletrólise com relação às mesmas condições experimentais.

Na forma usada aqui, neste pedido de patente, quando se referindo a um cátodo, a expressão "superpotencial de hidrogênio" indica um
20 superpotencial associado à descarga de cátions de hidrogênio, liberando o gás de hidrogênio nascente. Um cátodo que tenha um superpotencial de hidrogênio alto minimiza a evolução de hidrogênio durante a eletrólise, e dessa forma facilita a eletrodeposição do ferro. Os exemplos conhecidos e
25 não limitativos de materiais que têm um alto superpotencial de hidrogênio, são dados, por exemplo, em Cardarelli [7]. Vantajosamente, o material do cátodo também permite a extração do depósito de ferro metálico. Os exemplos não limitativos de materiais de cátodo adequados incluem ferro, aço,
30 níquel, liga de níquel, titânio (de pureza comercial ou mais alta), liga de titânio (por exemplo, titânio paládio grau 7 ASTM), zircônio (de pureza comercial ou mais alta), liga de zircônio, zinco (de pureza comercial ou mais alta),

liga de zinco, cádmio (de pureza comercial ou mais alta), liga de cádmio, estanho (de pureza comercial ou mais alta), liga de estanho, cobre (de pureza comercial ou mais alta), liga de cobre, chumbo (de pureza comercial ou mais alta), liga de chumbo, nióbio (de pureza comercial ou mais alta), liga de nióbio, ouro (de pureza comercial ou mais alta), liga de ouro, mercúrio ou amálgama metálica com mercúrio. Deve ser entendido que um cátodo que tenha um superpotencial de hidrogênio alto pode consistir em um volume de material que tenha um superpotencial de hidrogênio, ou pode simplesmente ser revestido com esse material.

10 Na forma usada aqui, neste pedido de patente, quando qualificando um cátodo, a expressão "tendo um potencial de super-hidrogênio igual ou mais alto do que aquele do ferro" significa que, em valor absoluto, o cátodo tem uma supervoltagem a 200 A.m^{-2} maior do que cerca de 466 mV em $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ de H_2SO_4 a 25°C e a 1000 A.m^{-2} maior do que cerca de 800 mV em $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ de H_2SO_4 a 25°C .

Em uma modalidade na qual o material de alimentação está em forma sólida e/ou anidra, o processo da presente invenção consiste em geral em primeiro lixiviar ou dissolver o material de alimentação, tais como o sulfeto ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) subproduzido durante a digestão em ácido sulfúrico de material de alimentação rico em titânia (como por exemplo, ilmenita, escória de titânio) com qualquer um de: (a) água ácida de processo quente; (b) ácido sulfúrico quente diluído; (c) líquidos gastos quentes ricos em ferro que saem da lixiviação em alta pressão com o ácido sulfúrico de materiais de alimentação reduzidos e/ou de titânio metalizado tal com o nos processos usados para a produção de rútilos sintéticos (como por exemplo, Becher, Benelita) ou a partir de lixiviação em alta pressão com ácido sulfúrico de escória de titânio ou mesmo a partir de líquidos gastos subproduzidos durante a decapagem de aços. Depois da dissolução completa, o pH é ajustado através da adição, por exemplo, porém não restrita a carbonato de ferro (II), o líquido é filtrado para a separação dos sólidos insolúveis remanescentes, em sua maioria hidróxido férrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Em outra modalidade, na qual o material de alimentação já está

na forma de uma solução espessa, a lixiviação pode auxiliar na dissolução dos sulfatos de ferro solúveis antes da separação de sólidos e líquidos. A etapa de separação de sólidos é tipicamente executada através de um método de separação física, os exemplos não limitativos dos quais incluem a
5 decantação, filtração ou centrifugação. Em outra modalidade da presente invenção, a separação de sólidos e líquidos é realizada por dispositivos de filtração.

Em ainda outra modalidade, na qual o material de alimentação está em uma forma líquida aquosa transparente, isto é, aquela da solução
10 de sulfato de metal rica em ferro, as etapas de lixiviação ou de dissolução, ou a lixiviação ácida de materiais de alimentação de titânio metalizados e/ou reduzidos tais como no processo usado para a produção de rutilos sintéticos não são de interesse específico.

Duas variantes principais do processo podem ser usadas para a
15 recuperação dos valores de ácido sulfúrico, oxigênio e de metal a partir da solução de sulfato de metal rica em ferro, com base no mesmo princípio geral da recuperação de forma simultânea de valores de ferro metálico e de ácido sulfúrico a partir de uma solução de sulfato de metal rica em ferro através da eletrólise, com a utilização de um cátodo ajustado para um pH abaixo
20 de 6,0 e que tenha um superpotencial de hidrogênio igual ou mais alto do que aquele do ferro.

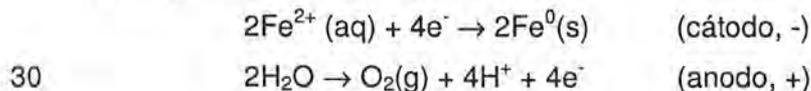
Em uma modalidade da presente invenção, o cátodo é gravado antes do início da hidrólise. Em outra modalidade da presente invenção, o cátodo é gravado com a utilização de uma solução de ácido oxálico (10% em
25 peso). Em ainda outra modalidade da presente invenção, o cátodo é gravado com a utilização de uma mistura de flúor e ácido nítrico. Em ainda outra modalidade da presente invenção, a mistura de flúor ácido nítrico compreende cerca de 70% em volume de HNO_2 concentrado, cerca de 20% em volume de HF concentrado e cerca de 10 % em volume de H_2O . Outras soluções
30 para gravação são conhecidas na técnica e estão dentro da capacidade do técnico versado.

Em uma modalidade específica do processo da presente inven-

ção, como ilustrado na figura 1, o pH da solução de sulfato de metal rica em ferro é primeiro ajustado para a partir de cerca de 0,5 até cerca de 6,0, com reagentes alcalinos tais como, porém não limitados a carbonato de ferro (II) ou hidróxido de amônio ou uma mistura dos mesmos depois do que a solução está pronta para a eletrólise.

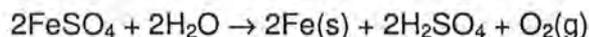
Ainda com referência à figura 1, a etapa eletrolítica consiste na circulação da solução de sulfato de metal rica em ferro com o pH ajustado dentro do compartimento catódico do dispositivo de eletrólise. A solução de sulfato de metal rica em ferro dessa forma atua como um católito. Em uma modalidade, o dispositivo de eletrólise compreende dois compartimentos separados por uma membrana de troca de íon (como ilustrado na figura 3). O compartimento catódico compreende um cátodo feito de níquel, liga de níquel, ferro, aço, titânio ou uma liga de titânio (usualmente grau 7 ASTM) enquanto que o compartimento anódico tem um anodo estável de modo dimensional, com um revestimento de dióxido de irídio para a promoção da evolução do oxigênio (DAS[®]-O₂) por exemplo Ti-Pd/IrO₂ ou de preferência Ta/IrO₂. Em uma modalidade da presente invenção, o anólito que circula em uma alça no interior do compartimento anódico compreende uma mistura de cerca de 30% em peso de ácido sulfúrico. Foi observado que nessa concentração o anólito exibe uma excelente condutividade iônica em diversas temperaturas (como por exemplo, 83 S/m a 25 °C e 101 S/m a 50 °C).

Durante a eletrólise no pH acima mencionado que varia a partir de cerca de 0,5 até cerca de 6,0, o metal ferro se deposita no cátodo. Os ânions de sulfato migram através da membrana permeável de troca de íon na direção do compartimento anódico, onde a água é oxidada para produzir gás de oxigênio nascente e deixando para trás os cátions de hidrônio que aumentam a acidez do compartimento anódico de acordo com as reações eletroquímicas que se seguem:



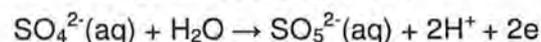
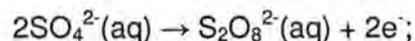
A reação total sendo por essa razão a produção de ferro metálico no cátodo, e gás de oxigênio e ácido sulfúrico sendo produzidos no com-

partimento anódico:

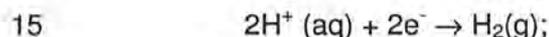


Reações secundárias também podem ocorrer:

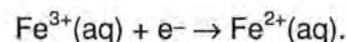
(1) No anodo, a oxidação dos ânions de sulfato formando ânions de persulfato [como, por exemplo, ânions de peroxomonossulfato (SO_5^{2-}) e peroxidissulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)] que são produzidos em altas densidades de corrente e baixa temperatura, sob condições de processo ácidas encontradas no compartimento anódico, um precipitado do tipo de agulhas de dois ácidos persulfúricos altamente instáveis [como, por exemplo, o ácido peroxomonossulfúrico ou ácido de Caro (H_2SO_5) e ácido peroxidissulfúrico ou ácido de Marshall ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)]:



(2) No cátodo, a evolução de gás hidrogênio:



junto com a redução de traços de cátions férricos presentes no católito:



No lado do cátodo, essas reações secundárias indesejáveis são minimizadas através da manutenção do pH do católito acima de cerca de 9,5 e abaixo de um pH de cerca de 6,0 e através da utilização de um material de cátodo que tenha um superpotencial alto com relação à descarga de cátions de hidrogênio de modo a impedir a evolução do hidrogênio. Em uma modalidade, os materiais do cátodo usados no processo da presente invenção tem um superpotencial de hidrogênio igual ou mais alto (em valor absoluto) do que aquele do ferro puro em condições de eletrólise dadas. Em uma modalidade da presente invenção, o pH do católito é mantido entre cerca de 0,5 e cerca de 6,0. Em outra modalidade da presente invenção, o pH do católito é mantido entre cerca de 1,0 e cerca de 5,0. Em ainda outra modalidade da presente invenção, o pH do católito é mantido entre cerca de 1,5 e cerca de 4,5. Em ainda outra modalidade da presente invenção, o pH do católito é mantido entre cerca de 2,0 e cerca de 4,0. Por esse motivo, a precipitação

de hidróxido férrico que ocorre pode ser removida de forma contínua através de filtragem. Somente traços de cátions férricos permanecem em solução, em equilíbrio com o hidróxido insolúvel. Além disso, com a utilização de uma atmosfera inerte (como por exemplo, de nitrogênio) acima do compartimento catódico pode auxiliar na prevenção da oxidação dos cátions ferrosos.

No lado do anodo, a manutenção de uma temperatura acima da temperatura ambiente e a limitação da densidade da corrente do anodo impede a formação de ácidos persulfúricos, assegurando dessa forma uma operação segura e a produção de um ácido sulfúrico de alta pureza.

Em uma modalidade da presente invenção, a eletrólise é executada em uma temperatura que varia entre cerca de 20 °C e cerca de 80 °C sob controle galvanostático. A densidade total da corrente é compreendida entre cerca de 200 até cerca de 10.000 A/m² com uma voltagem de célula que varia a partir de cerca de 1,5 até cerca de 5,0 V por célula. Nessa modalidade específica, a eficiência farádica é usualmente maior do que cerca de 90% e o consumo médio específico de energia varia entre cerca de 1,60 até cerca de 5,33 kWh por kg de ferro.

O gás oxigênio envolvido é liberado para a atmosfera ou é recuperado através de métodos convencionais. Por exemplo, como mostrado na figura 1, ele pode ser recuperado através de sucção, eventualmente resfriado pela passagem através de um trocador de calor, e secado através da passagem através de um eliminador de névoa e varias torres de pulverização de ácido sulfúrico concentrado (esfregação). Finalmente o gás oxigênio seco e frio pode ser comprimido, ficando dessa forma pronto para ser transportado ou armazenado no local para uso futuro.

Na modalidade em que as placas de metal de ferro depositadas por eletrólise são produzidas, os eletrodepósitos são extraídos a partir do cátodo ou cátodos (como por exemplo, cátodos de titânio ou de aço) no final da eletrólise. A placa de metal de ferro é meticulosamente enxaguada com água acidificada para a remoção dos traços do católito e são eventualmente passivadas com ácido nítrico, enxaguadas com água deionizada e secadas sob uma atmosfera de nitrogênio.

Na modalidade na qual lascas de ferro metálico puro são depositadas por eletrólise em um mandril giratório, elas podem ser removidas de modo contínuo mecanicamente a partir dos cátodos do tambor de titânio, níquel ou ferro de fraca aderência por meio de um extrator. As lascas de metal colhidas são minuciosamente enxaguadas com água ligeiramente acidificada para a remoção dos traços do católito e são eventualmente passivadas com ácido nítrico, enxaguadas com água deionizada e secadas sob uma atmosfera de nitrogênio. Um tratamento de trituração pode ser executado em seguida para ser obtido um pó fino de ferro metálico.

Em outra modalidade na qual pó fino de ferro metálico é produzido, ele pode ser removido de forma contínua e mecanicamente a partir dos cátodos de titânio, níquel ou aço de fraca aderência através da circulação intensa de católito e colhido com a utilização de um ou mais hidrociclones em série e/ou com a utilização de ímãs permanentes instalados no fluxo inferior dos hidrociclones. O pó de ferro em metal colhido é minuciosamente enxaguado com água ligeiramente acidificada para a remoção dos traços do católito e é eventualmente passivado com ácido nítrico, enxaguado com água deionizada e secado sob uma atmosfera de nitrogênio.

Em uma modalidade da presente invenção, é produzida uma liga rica em ferro, na forma de uma placa, lascas ou pó. A liga compreende tipicamente elementos metálicos que podem ser reduzidos e foram codepositados com o ferro metal. Os exemplos não limitativos desses metais que podem ser reduzidos incluem Co, Cu, Cd, Sn, Mn, Cr ou V. Outros elementos que podem ser reduzidos são conhecidos na técnica e estão dentro da capacidade do técnico versado.

Em uma modalidade da presente invenção, sais, os exemplos não limitativos dos quais incluem sulfatos de lítio, sódio, potássio e amônio são adicionados ao católito com a finalidade de aumentar a condutividade elétrica dos mesmos.

Durante a eletrólise, os ânions de sulfato migram através da membrana de troca de ânion na direção do anodo no qual a oxidação da água resulta em gás oxigênio nascente e deixa atrás os cátions de hidrônio

no compartimento anódico do dispositivo de eletrólise. Por esse motivo, a concentração de ácido sulfúrico no anólito aumenta de forma contínua com o passar do tempo. Quando a concentração do ácido chega a um valor de limite predeterminado, é adicionada água pura ao sistema com a finalidade de restabelecer a concentração acida original do anólito. A adição de água aumenta o volume total do anólito. Por esse motivo é executado um sangramento na alça do circuito do anólito em seguida à adição da água.

Na prática, o limite de concentração máxima do ácido sulfúrico é estabelecido com base na observação experimental que se segue: em uma determinada temperatura de operação, a condutividade do ácido sulfúrico aumenta primeiro com a concentração em seguida alcança um máximo e em seguida diminui de novo. A concentração mais alta de ácido, na qual a condutividade iônica se iguala de novo a condutividade da concentração do ácido original, é usada como o limiar do limite superior. Por exemplo, a 50°C iniciando com 30% em peso de ácido sulfúrico que tenha uma condutividade de 108,9 S/m, a condutividade aumenta até 109,75 S/m com relação a uma concentração de 33% em peso e em seguida diminui para baixo para 108,75 S/m com relação a 30% em peso de H₂SO₄, enquanto a 60°C. Por esse motivo, 30% em peso de ácido sulfúrico podem ser selecionados como o valor de corte. Uma vez que o valor de corte tenha sido alcançado, água é adicionada até que a concentração do ácido, na forma como medida por meio de um hidrômetro, chegue de novo a 30% em peso. O volume em excesso de ácido sulfúrico a 30% em peso é removido e reciclado de volta ao processo (como por exemplo, por decapagem ou lixiviação com pressão de ácido), ou a concentração do mesmo pode ser ainda aumentada através de técnicas usuais usadas para a concentração do ácido sulfúrico, tais como, por exemplo, porém não restritas à evaporação, evaporação sob pressão reduzida ou vácuo, recompressão mecânica de vapor (MVR), osmose reversa, diálise, etc.

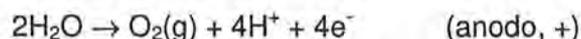
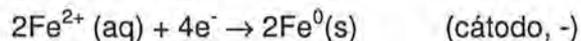
Em uma modalidade da presente invenção, em seguida à eletrólise, a solução de ferro exaurida é reabastecida através da adição de sulfato ferroso com a finalidade de levar a concentração total de ferro a um nível

adequado e em seguida recirculada para dentro do compartimento catódico do dispositivo de eletrólise.

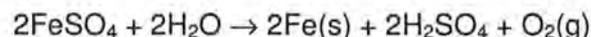
Deve ser entendido que a mudança do pH do católito no processo da figura 1, por exemplo, a partir de 2,5 para 3,5 pela adição de carbonato de ferro(II) poderia permitir a precipitação dos cátions férricos indesejáveis como hidróxido de ferro insolúvel, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, formando uma lama que pode ser removida de forma contínua com facilidade através de filtração.

Em uma modalidade do processo da presente invenção, como ilustrado na figura 2, a solução de sulfato de metal rica em ferro é enviada sem qualquer tratamento prévio (tal como o ajuste do pH) para a planta eletroquímica. O modelo do dispositivo de eletrólise usado neste processo (como ilustrado na figura 4) compreende três compartimentos: (i) um compartimento catódico que compreende um cátodo; (ii) um compartimento anódico que compreende um anodo dimensionalmente estável para a evolução de oxigênio; e (iii) um compartimento central separado do compartimento catódico através de uma membrana de troca de íon e do compartimento anódico através de uma membrana de troca de íon. Em uma modalidade, o compartimento catódico compreende um cátodo de placa de ferro, aço, níquel ou titânio. O católito que circula no interior do compartimento catódico compreende uma solução saturada de sulfato ferroso (cerca de 600 g/l de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), enquanto que o anólito compreende cerca de 30% em peso de ácido sulfúrico. O pH do católito é ajustado abaixo de 6,0. Em uma modalidade da presente invenção, o pH do católito é mantido entre cerca de 1,0 e cerca de 5,0. Em ainda outra modalidade da presente invenção, o pH do católito é mantido entre cerca de 1,5 e cerca de 4,5. Em ainda uma modalidade adicional da presente invenção, o pH do católito é mantido entre cerca de 2,0 e cerca de 4,0. Em ainda outra modalidade da presente invenção o pH do católito é mantido entre cerca de 2,5 e cerca de 3,5. A solução de sulfato de metal rica em ferro é passada de forma continuada através do compartimento central. Durante a eletrólise (figura 5), os cátions ferrosos da solução de sulfato de metal rica em ferro migram através da membrana de troca de íon e são reduzidos a ferro metálico puro no cátodo de níquel, ferro ou titânio

enquanto que os ânions de sulfato migram através da membrana de troca de íon na direção do anodo dimensionalmente estável no qual a água é oxidada, produzindo desse modo o gás de oxigênio nascente, deixando para trás os cátions de hidrônio que se combinam com os ânions de sulfato que estão
5 entrando formando ácido sulfúrico adicional. As reações eletroquímicas envolvidas são como se seguem:

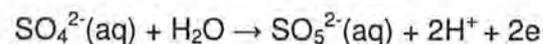
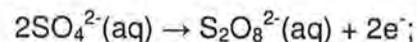


A reação total sendo por essa razão a produção de ferro metálico no cátodo, e gás de oxigênio e ácido sulfúrico sendo produzidos no compartimento anódico:
10

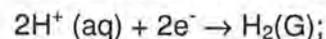


Reações secundárias também podem ocorrer:

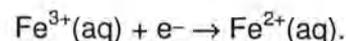
(1) No anodo, a oxidação dos ânions de sulfato formando ânions de persulfato [como, por exemplo, ânions de peroxomonossulfato (SO_5^{2-}) e peroxidissulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)] que são produzidos em altas densidades de corrente e baixa temperatura, sob condições de processo ácidas encontradas no compartimento anódico, um precipitado do tipo de agulhas de dois ácidos persulfúricos altamente instáveis [como, por exemplo, o ácido peroxomonossulfúrico ou ácido de Caro (H_2SO_5) e ácido peroxidissulfúrico ou ácido de Marshall ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)]:
15



(2) No cátodo, a evolução de gás hidrogênio:
20



junto com a redução de traços de cátions férricos presentes no católito:
25



No lado do cátodo, essas reações secundárias indesejáveis são minimizadas através da manutenção do pH do católito acima de cerca de 9,5 e abaixo de um pH de cerca de 6,0 e através da utilização de um material de cátodo que tenha um super potencial alto com relação à descarga de cátions
30

de hidrogênio de modo a impedir a evolução do hidrogênio. Em uma modalidade, os materiais do cátodo usados no processo da presente invenção têm um superpotencial de hidrogênio igual ou mais alto (em valor absoluto) do que aquele do ferro puro em condições de eletrólise dadas. Em uma modalidade da presente invenção, o pH do católito é mantido entre cerca de 0,5 e cerca de 6,0. Em outra modalidade da presente invenção, o pH do católito é mantido entre cerca de 1,0 e cerca de 5,0. Em ainda outra modalidade da presente invenção, o pH do católito é mantido entre cerca de 1,5 e cerca de 4,5. Em ainda outra modalidade da presente invenção, o pH do católito é mantido entre cerca de 2,0 e cerca de 4,0. Por esse motivo a precipitação de hidróxido férrico que ocorre pode ser removida de forma contínua através de filtragem. Somente traços de cátions férricos permanecem em solução, em equilíbrio com o hidróxido insolúvel. Além disso, com a utilização de uma atmosfera inerte (como por exemplo, de nitrogênio) acima do compartimento catódico pode auxiliar na prevenção da oxidação dos cátions ferrosos.

No lado do anodo, a manutenção de uma temperatura acima da temperatura ambiente e a limitação da densidade da corrente do anodo impede a formação de ácidos persulfúricos, assegurando dessa forma uma operação segura e a produção de um ácido sulfúrico de alta pureza.

Em uma modalidade da presente invenção, a eletrólise é executada em uma temperatura que varia entre cerca de 20°C e cerca de 80°C sob controle galvanostático. A densidade total da corrente é compreendida entre cerca de 200 até cerca de 10.000 A/m² com uma voltagem de célula que varia a partir de cerca de 1,5 até cerca de 5,0 V por célula. Nessa modalidade específica, a eficiência farádica é usualmente maior do que cerca de 90% e o consumo médio específico de energia varia entre cerca de 1,60 até cerca de 5,33 kWh por kg de ferro.

O gás de oxigênio envolvido é liberado para a atmosfera ou é recuperado através de métodos convencionais. Por exemplo, como mostrado na figura 1, ele pode ser recuperado através de sucção, eventualmente resfriado pela passagem através de um trocador de calor, e secado através da passagem através de um eliminador de névoa e várias torres de pulveri-

zação de ácido sulfúrico concentrado (esfregação). Finalmente o gás oxigênio seco e frio pode ser comprimido, ficando dessa forma pronto para ser transportado ou armazenado no local para uso futuro.

Na modalidade em que as placas de metal ferro depositadas por eletrólise são produzidas, os eletrodepósitos são extraídos a partir do cátodo ou dos cátodos (como por exemplo, cátodos de titânio, níquel ou de aço) no final da eletrólise. A placa de metal de ferro é meticulosamente enxaguada com água acidificada para a remoção dos traços do católito e é eventualmente passivada com ácido nítrico, enxaguada com água deionizada e seca sob uma atmosfera de nitrogênio.

Na modalidade na qual lascas de ferro metálico puro são depositadas por eletrólise sobre um mandril giratório, elas podem ser removidas de modo contínuo e mecanicamente a partir dos cátodos do tambor de titânio, níquel ou ferro de fraca aderência por meio de um extrator. As lascas de metal colhidas são minuciosamente enxaguadas com água ligeiramente acidificada para a remoção dos traços do católito e são eventualmente passivadas com ácido nítrico, enxaguadas com água deionizada e secadas sob uma atmosfera de nitrogênio. Um tratamento de trituração pode ser executado em seguida para ser obtido um pó fino de ferro metálico.

Em uma modalidade da presente invenção, é produzida uma liga rica em ferro, na forma de uma placa, lascas ou pó. A liga compreende tipicamente elementos metálicos que podem ser reduzidos e foram codepositados com o ferro metal. Os exemplos não limitativos desses metais que podem ser reduzidos incluem Co, Cu, Cd, Sn, Mn, Cr ou V. Outros elementos que podem ser reduzidos são conhecidos na técnica e estão dentro da capacidade do técnico versado.

Em uma modalidade da presente invenção, sais, os exemplos não limitativos dos quais incluem sulfatos de lítio, sódio, potássio e amônio são adicionados ao católito com a finalidade de aumentar a condutividade elétrica dos mesmos.

Na modalidade na qual ferro em pó fino é produzido, ele pode ser removido continuamente e mecanicamente a partir dos cátodos de titânio, ní-

quele ou aço de fraca aderência através da circulação intensa do católito e da colheita com a utilização de um ou mais hidrociclones em série e/ou usando ímãs permanentes instalados por baixo do fluxo dos hidrociclones. O pó de metal colhido é minuciosamente lavado com água ligeiramente acidificada para a remoção de traços do católito e é eventualmente passivado com ácido nítrico, enxaguado com água deionizada e secado sob uma atmosfera de nitrogênio.

Durante a eletrólise, os ânions de sulfato migram através da membrana de troca de ânion na direção do anodo, no qual a oxidação da água resulta em gás oxigênio nascente e deixa atrás os cátions de hidrônio no compartimento anódico do dispositivo de eletrólise. Por esse motivo, a concentração de ácido sulfúrico no anólito aumenta de forma contínua com o passar do tempo. Quando a concentração do ácido chega a um valor de limite predeterminado, é adicionada água pura ao sistema com a finalidade de restabelecer a concentração ácida original do anólito. A adição de água aumenta o volume total do anólito. Por esse motivo é executado um sangramento na alça do circuito do anólito em seguida à adição da água.

Na prática, o limite de concentração máxima do ácido sulfúrico é estabelecido com base na observação experimental que se segue: em uma determinada temperatura de operação, a condutividade do ácido sulfúrico aumenta primeiro com a concentração em seguida alcança um máximo e em seguida diminui de novo. A concentração mais alta de ácido, na qual a condutividade iônica se iguala de novo a condutividade da concentração do ácido original, é usada como o limiar do limite superior. Por exemplo, a 50 °C iniciando com 30% em peso de ácido sulfúrico que tenha uma condutividade de 108,9 S/m, a condutividade aumenta até 109,75 S/m com relação a uma concentração de 33% em peso e em seguida diminui para baixo para 108,75 S/m com relação a 30% em peso de H₂SO₄, enquanto a 60 °C. Por esse motivo, 36% em peso de ácido sulfúrico podem ser selecionados como o valor de corte. Uma vez que o valor de corte tenha sido alcançado, água é adicionada até que a concentração do ácido, na forma como medida por meio de um hidrômetro, chegue de novo a 30% em peso. O volume em excesso de

ácido sulfúrico a 30% em peso é removido e reciclado de volta ao processo (como por exemplo, por decapagem ou lixiviação com pressão de ácido), ou a concentração do mesmo pode ser ainda aumentada através de técnicas usuais usadas para a concentração do ácido sulfúrico, tais como, por exemplo, porém não restritas à evaporação, evaporação sob pressão reduzida ou sob vácuo, recompressão mecânica de vapor (MVR), osmose reversa, diálise, etc.

Em uma modalidade da presente invenção, o compartimento central é continuamente reabastecido através da solução de sulfato de metal rica em ferro. Deve ser observado que o pH da solução de sulfato de metal rica em ferro que está passando através do compartimento central pode ou não pode ser ajustado antes da eletrólise quando é utilizado um dispositivo de eletrólise de três compartimentos. Em ainda outra modalidade, o compartimento central pode opcionalmente ser ainda reabastecido através da adição de sulfato ferroso ou qualquer outro material de alimentação adequado rico em ferro (figura 2).

Um número de parâmetros do processo da presente invenção pode ser variado, como explicado abaixo.

Os materiais de cátodo adequados para serem usados no processo da presente invenção (usados como materiais de volume ou como revestimento) são materiais que têm um superpotencial de hidrogênio elevado que minimiza a evolução do gás hidrogênio. Em uma modalidade da presente invenção, os materiais de cátodo têm um superpotencial de hidrogênio igual ou mais alto do que aquele do ferro puro sob um determinado conjunto de condições de eletrólise. De forma vantajosa, o material de cátodo também pode permitir a extração (como por exemplo, a extração mecânica) do depósito de ferro metálico. Os exemplos não limitativos de materiais de cátodo adequados incluem ferro, aços, níquel, liga de níquel, titânio (de pureza comercial ou mais alta), liga de titânio (por exemplo, titânio paládio grau 7 ASTM), zircônio (de pureza comercial ou mais alta), liga de zircônio, zinco (de pureza comercial ou mais alta), liga de zinco, cádmio (de pureza comercial ou mais alta), liga de cádmio, estanho (de pureza comercial ou mais al-

ta), liga de estanho, cobre (de pureza comercial ou mais alta), liga de cobre, chumbo (de pureza comercial ou mais alta), liga de chumbo, nióbio (de pureza comercial ou mais alta), liga de nióbio, ouro (de pureza comercial ou mais alta), liga de ouro, mercúrio ou amálgama metálica com mercúrio.

5 Os materiais do anodo adequados para serem usados no processo da presente invenção (usados como material em volume ou como revestimento) incluem:

(1) *anodos estáveis de modo dimensional*, para a evolução do oxigênio ($\text{DAS}^{\oplus}\text{-O}_2$) do tipo $[\text{M}/\text{M}_x\text{O}_y\text{-A}_z\text{O}_t]$ que compreende um substrato metálico ou uma base de metal M revestida com uma mistura de óxidos de metal (MMO) como o eletrocatalisador, no qual:

M é um metal refratário ou uma liga do mesmo com uma propriedade de ação de válvula; os exemplos não limitativos incluem titânio, liga de titânio, zircônio, liga de zircônio, háfnio, liga de háfnio, vanádio, liga de vanádio, nióbio, liga de nióbio, tântalo e liga de tântalo;

M_xO_y é um óxido metálico de um metal de válvula que forma uma camada fina e impenetrável que protege o substrato metálico ou o metal de base; os exemplos não limitativos incluem TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , NbO_2 , Nb_2O_5 , TaO_2 , e Ta_2O_5 ; e

20 **A_zO_t** é um óxido de metal eletrocatalítico de um metal nobre, um óxido dos exemplos não limitativos dos metais do grupo de platina (os PGM) dos quais incluem RuO_2 , IrO_2 e PtO_x , ou os exemplos não limitativos de um óxido de metal dos quais incluem SnO_2 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 ;

(2) *cerâmicas eletronicamente condutoras* tais como os óxidos de titânio subestequiométricos tais como as fases de Magneli-Anderson com a fórmula geral $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (n é um número inteiro ≥ 3);

(3) *óxidos condutores* que compreendem uma estrutura de espinélio AB_2O_4 , na qual A é selecionado a partir do grupo que consiste em Fe(II), Mn(II) e Ni(II); e B é selecionado a partir do grupo que consiste em Al, Fe(III), Cr(III) e Co(III);

(4) *óxidos condutores* que compreendem uma estrutura perovskita ABO_3 , na qual A é selecionado a partir do grupo que consiste em Fe(II);

Mn(II); Co(II) e Ni(II) e B é Ti(IV);

(5) *óxidos condutores* que compreendem uma estrutura de pirocloro AB_2O_7 na qual A é selecionado a partir do grupo que consiste em Fe(II); Mn(II); Co(II) e Ni(II) e B é Ti(IV);

5 (6) *materiais com base de carbono*, os exemplos não limitativos dos quais incluem grafite, grafite impenetrável e carbono vítreo; ou

(7) chumbo ou ligas de chumbo, os exemplos não limitativos dos quais incluem chumbo puro (> 99,94% em peso de Pb), chumbo-prata (0,25 a 0,80% em peso de Ag), chumbo-estanho (5 a 10% em peso de Sn) liga de
10 chumbo antimônio (4 a 6% em peso de Sb) e chumbo-estanho antimônio (1 a 2% em peso de Sb e 3 a 4% em peso de Sn).

A composição do anólito usada no processo da presente invenção compreende de forma vantajosa o ácido sulfúrico. Em uma modalidade da presente invenção, a composição do anólito compreende uma concentra-
15 ção de ácido sulfúrico que varia a partir de cerca de 10 até cerca de 60% em peso de ácido sulfúrico. Em outra modalidade da presente invenção, a concentração do ácido sulfúrico compreende cerca de 30 % em peso de ácido sulfúrico.

Em uma modalidade da presente invenção que envolve um dis-
20 positivo de eletrólise de três compartimentos, a composição do católito varia a partir de cerca de 1 até cerca de 800 g/l de sulfato do hepta-hidrato(II) de ferro. Em outra modalidade da presente invenção que envolve um dispositivo de eletrólise de três compartimentos, a composição do católito compreende cerca de 600 g/l de sulfato do hepta-hidrato (II) de ferro. Em ainda outra mo-
25 dalidade da presente invenção que envolve um dispositivo de eletrólise de três compartimentos, o pH do católito é mantido entre cerca de 0,5 até cerca de 6,0. Em ainda outra modalidade da presente invenção que envolve um dispositivo de eletrólise de três compartimentos, o pH do católito é mantido entre cerca de 1,0 até cerca de 5,0. Em ainda outra modalidade da presente
30 invenção que envolve um dispositivo de eletrólise de três compartimentos, o pH do católito é mantido entre cerca de 1,5 até cerca de 4,5. Em ainda outra modalidade da presente invenção que envolve um dispositivo de eletrólise

de três compartimentos, o pH do católito é mantido entre cerca de 2,0 até cerca de 4,0.

Em uma modalidade da presente invenção que envolve um dispositivo de eletrólise de três compartimentos, a eletrólise é executada em
5 uma temperatura que varia entre cerca de 20°C até cerca de 80°C. Em outra modalidade da presente invenção que envolve um dispositivo de eletrólise de três compartimentos, a eletrólise é executada em uma temperatura que varia entre cerca de 30°C até cerca de 70°C. Em outra modalidade da presente invenção que envolve um dispositivo de eletrólise de três comparti-
10 mentos, a eletrólise é executada em uma temperatura de cerca de 50°C.

Em uma modalidade da presente invenção, a velocidade de fluxo de ambos o católito e o ânólito varia a partir de cerca de 0,1 até cerca de 100 l/minuto. Em ainda outra modalidade da presente invenção, a velocidade de fluxo de ambos o católito e o ânólito varia a partir de cerca de 0,1 até cerca de 50 l/minuto. Em ainda outra modalidade da presente invenção, a velocidade de fluxo de ambos o católito e o ânólito é de cerca de 2 l/minuto.

Em uma modalidade da presente invenção, a eletrólise é realizada em uma densidade de corrente que varia a partir de cerca de 50 até cerca de 3000 A/m². Essa densidade de corrente proporciona com vantagem um depósito de ferro isento de dendrito. Em outra modalidade da presente invenção, a eletrólise é executada em uma densidade de corrente de cerca de 2500 A/m².

Em uma modalidade da presente invenção, a eletrólise é executada em uma densidade de corrente que varia a partir de cerca de 3000 até cerca de 5000 A/m². Essa densidade de corrente proporciona com vantagem a produção de lascas de ferro. Em outra modalidade da presente invenção, a eletrólise é executada em uma densidade de corrente de cerca de 4000 A/m².

Em uma modalidade da presente invenção, a eletrólise é executada em uma densidade de corrente que varia a partir de cerca de 5000 até cerca de 10000 A/m². Essa densidade de corrente proporciona com vantagem a produção de ferro metálico em forma de pó. Em outra modalidade da

presente invenção, a eletrólise é executada em uma densidade de corrente de cerca de 7000 A/m².

Os separadores como usados no processo da presente invenção podem ser passivos, tais como os separadores de diafragma convencionais ou ativos, tais como as membranas de troca de íon. Em uma modalidade da presente invenção, as membranas de troca de ânion e de cátion compreendem membranas convencionais.

O intervalo entre os eletrodos também pode ser variada, com um impacto bem conhecido na queda ôhmica. Em uma modalidade da presente invenção, a separação entre os eletrodos varia a partir de cerca de 1 mm até cerca de 100 mm. Em ainda outra modalidade da presente invenção, o intervalo entre os eletrodos varia a partir de cerca de 2 mm até cerca de 50 mm. Em ainda outra modalidade da presente invenção, o intervalo entre os eletrodos varia a partir de cerca de 3 mm até cerca de 25 mm. Em ainda outra modalidade da presente invenção, o intervalo entre os eletrodos varia a partir de cerca de 4 mm até cerca de 10 mm.

A presente invenção é ainda mais ilustrada abaixo por meio dos exemplos não limitativos que se seguem.

EXEMPLO 1

Preparação de uma solução de sulfato de metal rica em ferro e a remoção de traços de cátions férricos. Uma quantidade de hepta-hidrato de sulfato de ferro (II) de um produtor de pigmento de titânio, também conhecido como sulfato ferroso, foi usada para a preparação de uma solução sintética. O material foi dissolvido e, água deionizada e desgaseificada. Depois da dissolução completa do sal solúvel, uma amostra foi tirada para a medição da densidade de massa, o total do teor de ferro e a concentração dos cátions de ferro.

Depois da determinação dos cátions férricos, o pH da solução foi ajustado através da adição tanto de carbonato de ferro (II) ou de ácido sulfúrico até que o pH da solução alcançasse 3,5. Nesse pH, quaisquer traços de íon de ferro se precipitaram como hidróxido férrico que foi em seguida removido através de filtração. A solução transparente de sulfato foi em seguida

acidificada para um pH de cerca de 0,5 (nesse pH, a oxidação ao ar do ferro ferroso (Fe^{2+}) em ferro férrico (Fe^{3+}) é desacelerada). Uma cobertura de gás nitrogênio foi mantida acima da solução também evitando qualquer oxidação pelo ar. Pequenas bolas de polipropileno do tamanho de centímetro flutuando acima da solução auxiliaram evitar qualquer perda importante de água pela evaporação.

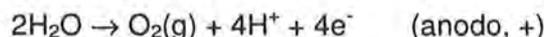
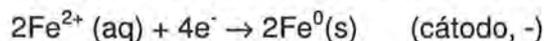
EXEMPLO 2

Exemplo 2a. Eletrólise da solução de sulfato de metal rica em ferro em um pH de 1,4 e a 50°C. O pH da solução de sulfato de metal rica em ferro do

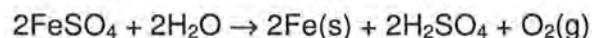
Exemplo 1 foi ajustado para 1,4 através da adição de quantidades mínimas de carbonato de ferro (II) e em seguida circulada no interior do compartimento catódico de um dispositivo de eletrólise. O dispositivo de eletrólise consistiu em um dispositivo de eletrólise do tipo de placa (figura 5) com dois compartimentos separados por uma membrana de troca de ânion. A área da superfície geométrica do eletrodo e da membrana foi de 929 cm^2 (um pé quadrado) e o espaçamento entre cada eletrodo e o separador foi de (2,54 cm) (uma polegada). O compartimento catódico foi equipado com uma placa de cátodo feita de titânio CP (ASTM grau 7) fornecida por RMI (Niles, OH). Antes da eletrólise, o catodo foi gravado quimicamente através de imersão dentro de ácido oxálico em ebulição (10% em peso de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) e minuciosamente enxaguado com água deionizada até que não restasse nenhum traço do ácido oxálico. O compartimento anódico foi equipado com um anodo dimensionalmente estável ($\text{DAS}^{\text{®}}\text{-O}_2$) do tipo TiR-200[®] suprido por Eltech Systems (Chardon, OH), composto por uma placa de titânio CP (substrato) revestida com uma carga elevada de dióxido de irídio (IrO_2) agindo como o eletrocatalisador para a promoção da evolução de oxigênio (Ti/IrO_2).

O anólito que circulou na alça consistiu em uma solução aquosa de 30% em peso de ácido sulfúrico, o restante sendo água deionizada. A eletrólise foi executada "galvanostaticamente" em uma densidade total de corrente de 700 A/m^2 . A temperatura de operação foi de 50°C e a velocidade do volume do fluxo de ambos o católito e o anólito foi de 2 l/minuto. Na densidade de corrente usada, a voltagem total de célula medida foi de 3,25

V. Durante a eletrólise, ferro puro se depositou no cátodo, enquanto que os ânions sulfato migraram através da membrana de troca de ânion permeável na direção do compartimento anódico onde a água foi oxidada como gás de oxigênio na superfície do anodo produzindo ao mesmo tempo cátions de hidrônio. As reações eletroquímicas envolvidas foram como se segue:



A reação total sendo por essa razão a produção de ferro metálico no cátodo, e gás de oxigênio e ácido sulfúrico sendo produzidos no compartimento anódico:



Depois de duas horas de eletrólise contínua, a força foi desligada e o dispositivo de eletrólise foi aberto. A placa fina cinzenta lisa eletrodepositada foi extraída com facilidade do cátodo de titânio através de dispositivo mecânico. A massa medida foi de 129 g. Depois da realização de uma análise química final da amostra em volume, ela foi feita de 99,99 % em peso de ferro. A eficiência calculada da corrente farádica foi de 95% e o consumo específico de energia a 700 A/m² foi de 3,47 kWh por kg de ferro puro.

Exemplo 2b. Eletrólise da solução de sulfato de metal rica em ferro no pH 2,8 e a 60 °C. O pH da solução de sulfato de metal rica em ferro do Exemplo 1 foi ajustado para 2,8 (para não favorecer a evolução de gás de hidrogênio) através da adição de carbonato (II) de ferro e em seguida circulada no interior do compartimento catódico do dispositivo de eletrólise descrito aqui, neste pedido de patente no Exemplo 2a. A temperatura de operação foi de 60 °C. A eletrólise foi executada "galvanostaticamente" em uma densidade total de corrente de 1000 A/m². Na densidade de corrente usada, a voltagem total de célula medida foi de 3,50 V. Depois de duas horas de eletrólise contínua, um eletrodepósito brilhante liso foi extraído com facilidade a partir do cátodo de titânio através de meios mecânicos. O peso medido foi de 190 g. Depois da realização de uma análise química final da amostra, ela foi determinada como sendo feita de até 99,99% em peso de ferro. A eficiência da corrente farádica calculada foi de 98% e o consumo específico de e-

nergia a 1000 A/m^2 foi de 3,42 kWh por quilo de ferro puro.

Exemplo 2c - Eletrólise da solução de sulfato de metal rica em ferro em pH de 3,5 e a 25°C . O pH da solução de sulfato de metal rica em ferro do Exemplo 1 foi ajustado para 3,5 (para não favorecer a evolução de gás de hidrogênio) através da adição de carbonato (II) de ferro e em seguida circulada no interior do compartimento catódico do dispositivo de eletrólise descrito aqui, neste pedido de patente no Exemplo 2a. A temperatura de operação foi de 25°C . A eletrólise foi executada "galvanostaticamente" em uma densidade total de corrente de 300 A/m^2 . Na densidade de corrente usada, a voltagem total de célula medida foi de 2,90 V. Depois de duas horas de eletrólise contínua, um eletrodepósito brilhante liso foi extraído com facilidade a partir do cátodo de titânio através de meios mecânicos. O peso medido foi de 55 g. Depois da realização de uma análise química final da amostra, ela foi determinada como sendo feita de até 99,99% em peso de ferro. A eficiência da corrente farádica calculada foi de 95% e o consumo específico de energia a 300 A/m^2 foi de 2,93 kWh por quilo de ferro puro.

EXEMPLO 3

Eletrólise da solução de sulfato de metal rica em ferro com a utilização de um dispositivo de eletrólise de três compartimentos. O pH da solução de sulfato de metal rica em ferro do Exemplo 1 foi ajustado para 1,4 através da adição de carbonato (II) de ferro e em seguida circulada no interior do compartimento central de um dispositivo de eletrólise de três compartimentos. O dispositivo de eletrólise consistiu em dispositivo de eletrólise do tipo de placa (figura 4) com três compartimentos separados por uma membrana de troca de ânion e de cátion. A área geométrica da superfície do eletrodo e da membrana foi de 929 cm^2 (um pé quadrado) e o espaçamento entre cada eletrodo e o separador foi de 2,54 cm (uma polegada).

O compartimento catódico foi equipado com uma placa de cátodo feita de titânio CP (ASTM grau 2) fornecida por RMI (Niles, OH). Antes da eletrólise, o catodo foi gravado quimicamente através de imersão dentro de ácido oxálico em ebulição (10% em peso de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) e minuciosamente enxaguado com água deionizada até que não restasse nenhum traço do ácido.

O compartimento anódico foi equipado com um anodo dimensionalmente estável (DAS[®]-O₂) do tipo TiR-200[®] suprido por Eltech Systems (Chardon, OH), composto por uma placa de titânio CP (substrato) revestida com uma carga elevada de dióxido de irídio (IrO₂) agindo como o eletrocatalisador para a promoção da evolução de oxigênio (Ti/IrO₂).

O católito que circulou na alça no interior do compartimento catódico consistiu em uma solução aquosa de 600 g/l de hepta-hidrato de sulfato (II) de ferro em um pH de 1,4, enquanto que o anólito que circulou na alça no interior do compartimento anódico consistiu de uma solução aquosa de 30% em peso de ácido sulfúrico, o restante sendo água deionizada.

A eletrólise foi executada "galvanostaticamente" em uma densidade total de corrente de 1000 A/m². A temperatura de operação foi de 50°C e a velocidade do volume do fluxo do católito, do anólito e da solução rica em ferro foi de 2 l/minuto. Na densidade de corrente usada, a voltagem total de célula medida foi de 3,90 V.

Durante a eletrólise, os cátions ferrosos a partir da solução de sulfato de metal rica em ferro cruzaram a membrana de troca de cátion e ferro metálico puro se depositou no cátodo. Os ânions sulfato migraram através da membrana de troca de ânion permeável na direção do compartimento anódico onde a água foi oxidada como gás de oxigênio na superfície do anodo produzindo ao mesmo tempo cátions de hidrônio.

Depois de duas horas de eletrólise contínua, a força foi desligada e o dispositivo de eletrólise foi aberto. O ferro metálico brilhante eletrodepositado foi extraído com facilidade a partir do cátodo de titânio através de meios mecânicos. O peso medido foi de 184 g. A eficiência calculada da corrente farádica foi de 95% e o consumo específico de energia a 100 A/m² foi de 3,94 kWh por quilo de ferro puro.

Os resultados e as características dos experimentos de eletrólise executados nos Exemplos 2a, 2b, 2c e 3 estão resumidos abaixo, aqui neste pedido de patente na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados e Características dos Experimentos de Eletrólise

	Exemplo 2a	Exemplo 2b	Exemplo 2c	Exemplo 3
pH do Católito (25°C)	1,4	2,8	3,5	1,4
Temperatura do Católito (°C)	50	60	25	50
Modelo do dispositivo de eletrólise (No. de compartimentos)	2	2	2	3
Densidade da Corrente Catódica (A/m ²)	700	1000	300	1000
Voltagem da Célula (U _{célula} /V)	3,25	3,50	2,90	3,80
Eficiência da Corrente Farádica (%)	95	98	95	95
Consumo Específico de Energia de Ferro (kWh/kg)	3,470	3,420	2,930	3,800

Deve ser entendido que a invenção não é limitada em sua aplicação aos detalhes de construção e partes descritas acima aqui neste pedido de patente. A invenção é capaz de outras modalidades e de ser praticada de diversas formas. Também fica entendido que a fraseologia ou a terminologia usada aqui, neste pedido de patente é com relação à finalidade de descrição e não de limitação. Por esse motivo, embora a presente invenção tenha sido descrita acima aqui neste pedido de patente a título de modalidades ilustrativas da mesma, ela pode ser modificada, sem que se afaste do espírito, escopo e natureza, como definido nas reivindicações em anexo.

BIBLIOGRAFIA

1. Fisher, F. Process for the manufacture of ductile electrolytic iron - US patent 992,951 issued on May 23, 1911.
2. Cleaves, H. E.; and Thompson, J. G. *The Metal Iron*. Part 1 – Preparation of High Purity Iron, Chapter 1 and 2, pages 3-60. Alloys of Iron Research Monograph Series, McGraw-Hill, New 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 - British Patent 191028226 (Issued December 5, 1910)

5. Mostad, E., Rolseth, S. and 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. and Stambouli, M. Regeneration by liquid-liquid extraction of acids from aqueous solutions containing metals (WO 02081779A2).
7. Cardarelli, F. *Materials Handbook: a Concise Desktop Reference. Second Edition*. Springer London, New York, pages 556-590 (2008).

REIVINDICAÇÕES

1. Processo eletroquímico para a recuperação de ferro metálico ou de uma liga rica em ferro, oxigênio e ácido sulfúrico a partir de uma solução de sulfato de metal rica em ferro, o dito processo compreendendo:

- 5 (a) prover uma solução de sulfato de metal rica em ferro;
- (b) executar a eletrólise da dita solução de sulfato de metal rica em ferro em um dispositivo de eletrólise compreendendo um compartimento catódico equipado com um cátodo tendo um superpotencial de hidrogênio igual ou mais alto do que aquele do ferro e contendo um católito que tenha
- 10 um pH abaixo de cerca de 6,0; um compartimento anódico equipado com um anodo e contendo um anólito; e um separador que permita a passagem de ânion; e

- (c) recuperar o ferro ou a liga rica em ferro eletrodepositada, o ácido sulfúrico e o gás oxigênio;
- 15 em que

a eletrólise da dita solução de sulfato de metal rica em ferro faz com que o ferro ou a liga rica em ferro seja eletrodepositada no cátodo, o gás oxigênio nascente se desenvolva no anodo, o ácido sulfúrico se acumule no dito compartimento anódico e uma solução exaurida do ferro seja produ-

20 zida.

2. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, no qual a etapa (a) inclui a lixiviação de um material de alimentação rico em ferro para a produção de uma pasta fluida; e submeter a dita pasta fluida a uma etapa de separação para prover a solução de sulfato de metal rica em

25 ferro.

3. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, no qual a solução exaurida do ferro é reabastecida com uma solução de sulfato de metal rica em ferro e recirculada.

4. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, que

30 compreende ainda a etapa de gravar o cátodo antes da etapa de eletrólise.

5. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, no qual o pH do católito é ajustado para um pH variando a partir de cerca de 0,5

até cerca de 6.

6. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, no qual o pH do cátodo é ajustado para um pH variando a partir de cerca de 1 até cerca de 5.

5 7. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, no qual o pH do cátodo é ajustado para um pH variando a partir de cerca de 1,5 até cerca de 4,5.

8. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, no qual o pH do cátodo é ajustado para um pH variando a partir de cerca de 2 até cerca de 4.

9. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, no qual o cátodo tem uma sobretensão a 200 A.m^{-2} maior do que cerca de 466 mV em $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ de uma solução de H_2SO_4 a 25°C e uma sobretensão a 1000 A.m^{-2} maior do que cerca de 800 mV em $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ de uma solução de H_2SO_4 a 25°C .

10. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, no qual o cátodo compreende um material ou é revestido com um material selecionado a partir do grupo que consiste em níquel, liga de níquel, ferro, liga de ferro, titânio, liga de titânio, zircônio, liga de zircônio, zinco, liga de zinco, cádmio, liga de cádmio, estanho, liga de estanho, cobre, liga de cobre, chumbo, liga de chumbo, nióbio, liga de nióbio, ouro, liga de ouro, mercúrio, liga de mercúrio e uma amálgama de metais incluindo o mercúrio.

11. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 10, no qual o cátodo compreende ou é revestido com titânio ou uma liga de titânio.

12. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 11, no qual a liga de titânio é uma liga de titânio e paládio.

13. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 4, no qual a etapa de gravação compreende o tratamento do cátodo com um ácido.

14. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 13, no qual o ácido é selecionado a partir do grupo que consiste em ácido oxálico.

co e uma mistura de flúor e ácido nítrico.

15. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, no qual o anólito compreende uma solução de ácido sulfúrico.

5 16. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 15, no qual a solução de ácido sulfúrico compreende uma concentração que varia a partir de cerca de 5 até cerca de 60% em peso.

17. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 16, no qual a solução de ácido sulfúrico compreende uma concentração de cerca de 30% em peso.

10 18. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 15, no qual o anólito circula em uma alça no interior do compartimento anódico.

19. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, no qual a solução de sulfato de metal rica em ferro atuando como um católito circula em uma alça no interior do compartimento catódico.

15 20. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, no qual o anodo é um anodo dimensionalmente estável que compreende tanto:

(i) um material da fórmula $M/M_xO_y-A_zO_t$ na qual

(a) M é um metal ou uma liga refratária com uma propriedade de ação de válvula;

20 (b) M_xO_y é um óxido metálico de um metal de válvula; e

(c) A_zO_t é um óxido de metal eletrocatalítico de um metal nobre, um óxido metais do grupo dea platina; ou um óxido metálico;

(ii) um material de cerâmica eletricamente condutor;

(iii) um óxido condutor que tenha uma estrutura de espinélio

25 AB_2O_4 no qual

(a) A é selecionado a partir do grupo que consiste em Fe(II), Mn(II) e Ni(II); e

(b) B é selecionado a partir do grupo que consiste em Al, Fe(III),Cr(III) e Co(III);

30 (iv) um óxido condutor, que tenha uma estrutura perovskita $A-BO_3$ na qual

(a) A é selecionado a partir do grupo que consiste em Fe(II),

Mn(II), Co(II) e Ni(II); e

(b) B é Ti(IV);

(v) um óxido condutor que tenha uma estrutura de pirocloro AB_2O_7 , na qual

5 (a) A é selecionado a partir do grupo que consiste em Fe(II), Mn(II), Co(II) e Ni(II); e

(b) B é Ti(IV);

(vi) um material com base em carbono; ou

(vii) um chumbo ou liga de chumbo.

10 21. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 20, no qual o metal refratário ou a liga de metal refratário é selecionado a partir do grupo que consiste em titânio, liga de titânio, zircônio, liga de zircônio, háfnio, liga de háfnio, vanádio, liga de vanádio, nióbio, liga de nióbio, tântalo, liga de tântalo.

15 22. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 20, no qual o óxido metálico de um metal de válvula é selecionado a partir do grupo que consiste em TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , NbO_2 , Nb_2O_5 , TaO_2 , e Ta_2O_5 .

20 23. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 20, no qual o óxido de metal dos metais do grupo de platina é selecionado a partir do grupo que consiste em RuO_2 , IrO_2 e PtO_x .

24. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 20, no qual o óxido de metal é selecionado a partir do grupo que consiste em SnO_2 , SbO_2 ou BiO_3 .

25 25. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 20, no qual o óxido de metal de um metal de válvula forma uma camada de proteção fina, impenetrável sobre o metal refratário ou a liga de metal refratário.

30 26. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 20, no qual o material de cerâmica compreende os óxidos de titânio tendo a fórmula geral Ti_nO_{2n-1} , na qual n é um número inteiro igual ou mais alto do que 3.

27. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 20, no qual o material à base de carbono é selecionado a partir do grupo que

consiste em grafite, grafite impenetrável e carbono vítreo.

28. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 20, no qual a liga de chumbo é selecionada a partir do grupo que consiste em ligas de chumbo-prata, ligas de chumbo-estanho, ligas de chumbo-antimônio e ligas de chumbo, estanho e antimônio.

29. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, no qual a etapa (b) é executada em um dispositivo de eletrólise de dois compartimentos que compreende uma membrana de troca de íon separando o compartimento anódico do compartimento catódico.

30. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 29, no qual a membrana de troca de íon é uma membrana de troca de ânion.

31. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, no qual a etapa (b) é executada em um dispositivo de eletrólise de três compartimentos, que compreende um compartimento central disposto entre o compartimento anódico e o compartimento catódico e no qual uma membrana de troca de íon separa os compartimentos anódico e catódico do compartimento central.

32. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 31, no qual uma membrana de troca de ânion separa o compartimento anódico do compartimento central e no qual uma membrana de troca de cátion separa o compartimento catódico do compartimento central.

33. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 32, no qual a solução de sulfato de metal rica em ferro é circulada no interior do compartimento central.

34. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 31, no qual o católito circula em uma alça no interior do compartimento catódico.

35. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 34, no qual o católito compreende uma solução de hepta-hidrato de sulfato de ferro (II).

36. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 35, no qual o católito compreende uma solução de hepta-hidrato de sulfato de ferro (II) que tem uma concentração variando a partir de cerca de 1 até cerca

de 800 g/l.

37. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 36, no qual o católito compreende uma solução de hepta-hidrato de sulfato de ferro (II) que tem uma concentração de cerca de 600 g/l.

5 38. Processo eletroquímico de acordo com qualquer uma das reivindicações 18, 19 ou 34, no qual o anólito ou o católito compreende uma velocidade de fluxo variando a partir de cerca de 0,1 l/min até cerca de 100 l/min.

10 39. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 38, no qual a velocidade de fluxo varia a partir de cerca de 0,1 l/min até cerca de 30 l/min.

40. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 39, no qual a velocidade de fluxo é de cerca de 2l/min.

15 41. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, no qual a etapa (b) é executada sob uma corrente constante e em uma densidade de corrente variando a partir de cerca de 50 até cerca de 10000 A/m².

42. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 41, no qual a densidade de corrente varia a partir de cerca de 50 até cerca de 5000 A/m².

20 43. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 42, no qual a densidade da corrente é de cerca de 2500 A/m².

44. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 41, no qual a densidade de corrente varia a partir de cerca de 3000 até cerca de 5000 A/m².

25 45. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 44, no qual a densidade da corrente é de cerca de 4000 A/m².

46. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 41, no qual a densidade de corrente varia a partir de cerca de 5000 até cerca de 10000 A/m².

30 47. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 46, no qual a densidade da corrente é de cerca de 7000 A/m².

48. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, no

qual a etapa (b) é executada em uma temperatura variando a partir de cerca de 20 até cerca de 100 °C.

49. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 48, no qual a temperatura varia a partir de cerca de 30 °C até cerca de 70 °C.

5 50. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 49, no qual a temperatura é de cerca de 50 °C.

51. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, no qual o gás oxigênio nascente recuperado e ainda secado e liquidificado.

10 52. Processo eletroquímico de acordo com a reivindicação 1, no qual o ácido sulfúrico recuperado é concentrado e/ou recirculado.

RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO ELETROQUÍMICO PARA A RECUPERAÇÃO DE VALORES DE FERRO METÁLICO E DE ÁCIDO SULFÚRICO A PARTIR DE RESÍDUOS DE SULFATO RICOS EM FERRO, RESÍDUOS DE MINERAÇÃO E LÍQUIDOS DE DECAPAGEM**".

A presente invenção refere-se a um processo eletroquímico para a recuperação de ferro metálico ou de uma liga rica em ferro, oxigênio e ácido sulfúrico a partir de resíduos de sulfato de metal ricos em ferro. Amplamente, o processo compreende prover uma solução de sulfato de metal rica em ferro; submetendo a solução de sulfato de metal rica em ferro à eletrólise em um dispositivo de eletrólise que compreende um compartimento catódico equipado com um cátodo que tenha um superpotencial de hidrogênio igual ou mais alto do que aquele do ferro e contendo um católito tendo um pH abaixo de cerca de 6; um compartimento anódico equipado com um anodo e contendo um anólito; e um separador que permita a passagem de ânion; e recuperando o ferro ou a liga rica em ferro eletrodepositado, ácido sulfúrico e gás oxigênio. A eletrólise da solução de sulfato de metal rica em ferro faz com que o ferro ou a liga rica em ferro seja eletrodepositada no cátodo, gás oxigênio nascente se desenvolva no anodo, ácido sulfúrico se acumule no compartimento anódico e uma solução exaurida do ferro seja produzida.

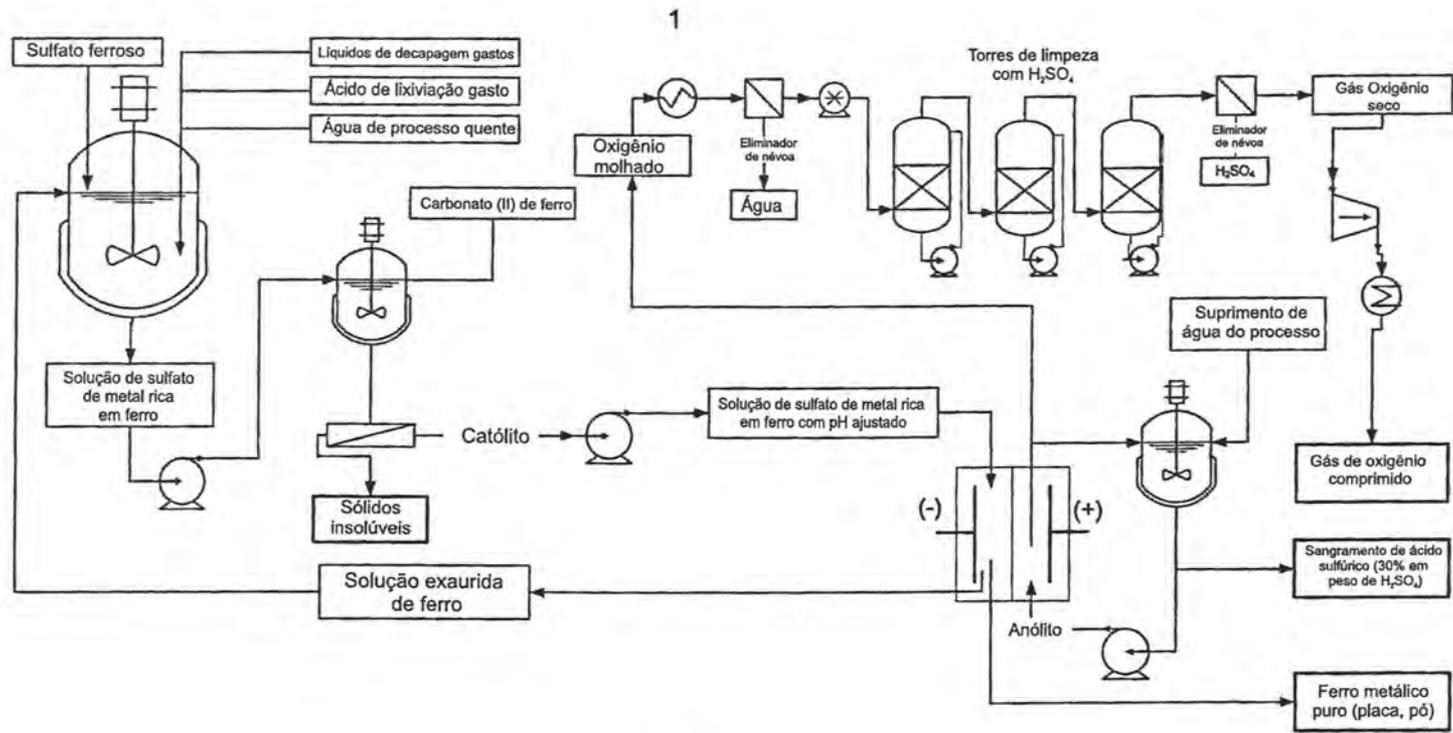


FIG. 1

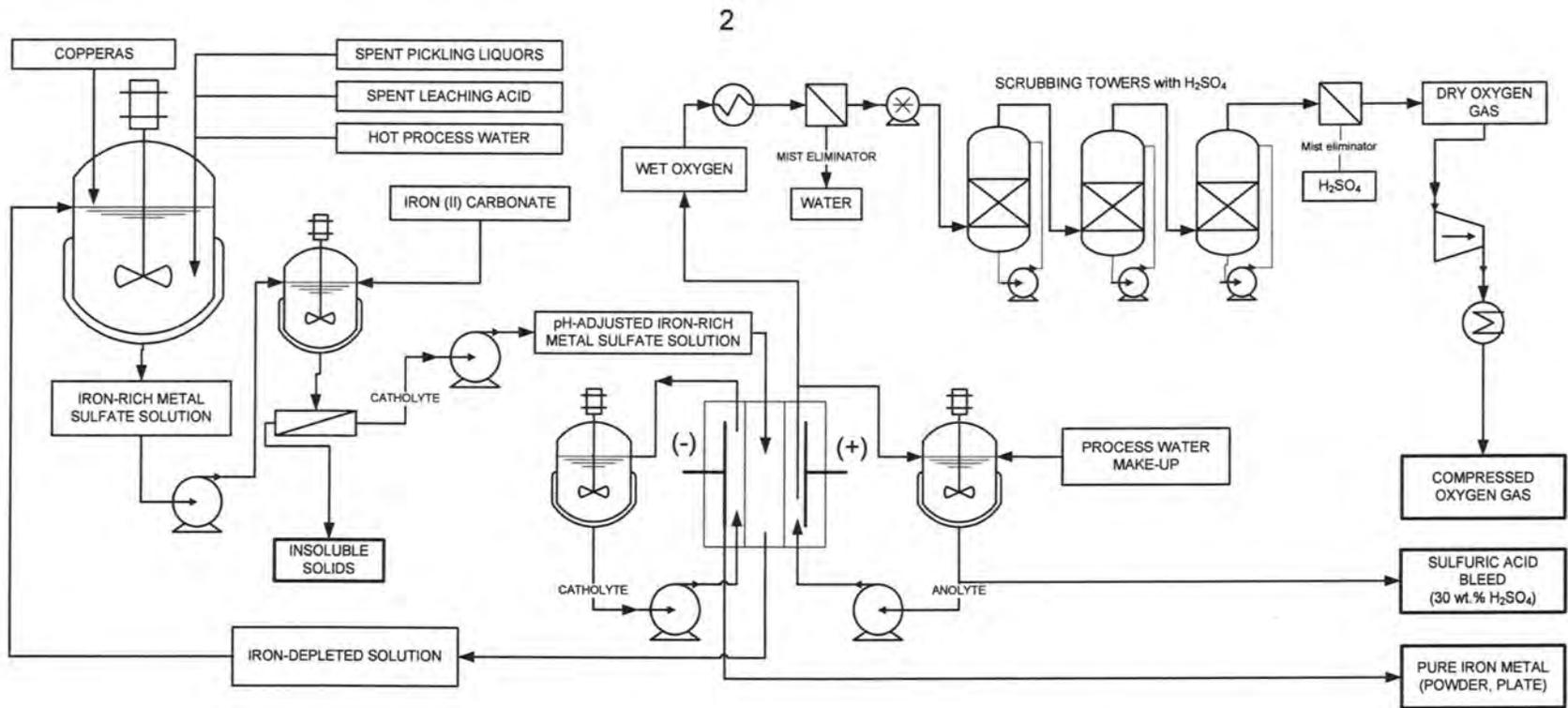


Figure 2

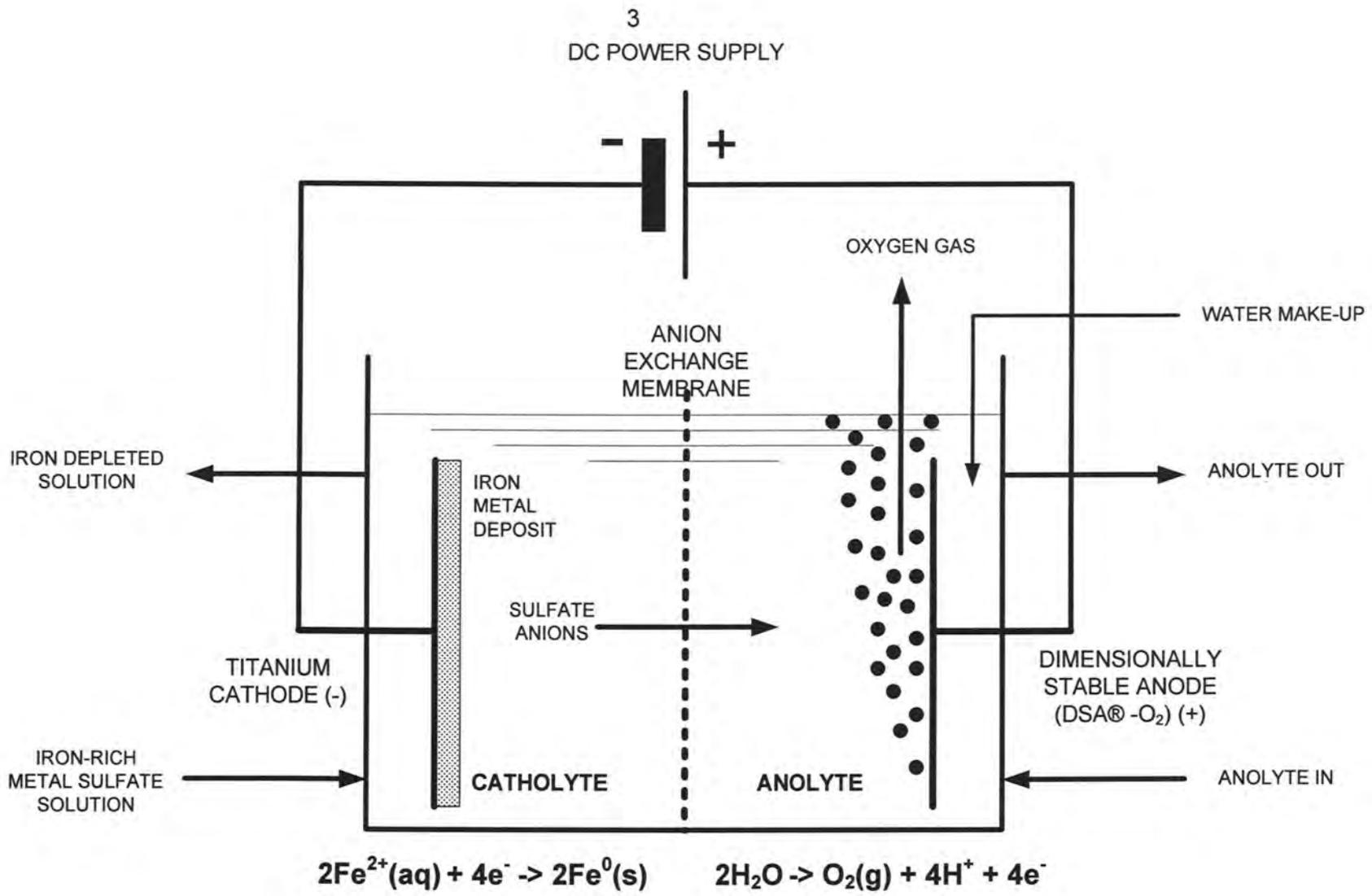


Figure 3