

382121



382121

SECCION	INDUSTRIAL
CLASIFICACION	
CLASE	C-22
SUBCLASE	B

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

a favor de

TH. GOLDSCHMIDT A.-G. - de nacionalidad alemana -  
con domicilio en Goldschmidtstrasse 100, 43 ESSEN (Ale-  
mania),

por :

"Procedimiento para purificar minerales de circonio".

====:oOo:=====

M e m o r i a   d e s c r i p t i v a



382121

La presente invención se refiere a un procedimiento para purificar minerales de circonio mediante la conversión de las impurezas que lo acompañan en cloruros.

El circonio se presenta en la naturaleza particularmente en forma de silicatos y óxidos. Aunque el silicato de circonio es muy frecuente en estado de pureza relativamente grande, para muchas aplicaciones, por ejemplo en la industria cerámica, se requiere someter a nueva purificación los minerales nativos de circonio ya depurados a veces por procedimientos de elaboración diversos, como el de flotación.

Después de preparar el mineral, el ortosilato de circonio (arena de circonio) contiene todavía ilmenita, o sea titanato de hierro y, en ocasiones, otras impurezas, por ejemplo óxido de aluminio o sus compuestos. El óxido de circonio libre se encuentra en la naturaleza generalmente en forma de baddeleyita. Una vez preparado el mineral, sigue teniendo hasta 10 % en peso de baddeleyita, y a veces proporciones aún mayores de apatito, carbonato de magnesio, silicato de magnesio, y los compuestos correspondientes de calcio. También contiene ilmenita (titanato de hierro) y compuestos de uranio y torio.

Hasta ahora se han separado estas impurezas químicamente en húmedo, empleando ácido, en particular clorhídrico. Técnicamente, este procedimiento presenta grandes dificultades, a causa de la acción corrosiva de los ácidos. En el aspecto económico es perjudicial sobre todo la necesidad de utilizar un notable exceso de ácido,



referido a las impurezas que interesa separar, para conseguir una eliminación suficiente de ellas. Aún empleando un gran exceso de ácido, no siempre se consigue una purificación perfecta.

5                   Se ha propuesto también transformar en cloruros y separar los elementos que acompañan los minerales de circonio tratándolos con cloro elemental (molécula diatómica). Se parte del supuesto de que, en ausencia de reductores, como carbono, sólo una parte limitada de compuestos es transformada en cloruros por el cloro gaseoso. 10 El inconveniente de este procedimiento consiste en que se necesita un gran exceso de cloro, y hay que practicar la reacción a temperaturas elevadas, por ejemplo, de 800 a 1000 °C. Pero a estas temperaturas, trabajando con cloro elemental, se plantean problemas difíciles de corrosión, que influyen mucho en la economía del procedimiento. 15 No se puede añadir carbono a la mezcla reaccionante, pues a esas temperaturas no es posible una cloración selectiva de las impurezas; y una temperatura de reacción más baja es inaplicable, porque disminuye entonces el rendimiento. 20

                  Inesperadamente se ha descubierto ahora un procedimiento que permite una cloración selectiva de las impurezas de minerales de circonio a temperaturas más bajas 25 y en presencia de cloro elemental. El procedimiento según la invención se caracteriza porque el mineral de circonio molido se calienta a 400-700 °C, se pasa a esta temperatura hidrocarburo clorado, y se separan los cloruros for-



mados destilando y/o lavando la mezcla reaccionante.

El mineral de circonio molido debe pasar un tamiz de menos de 200  $\mu$  de malla, con preferencia de 40-100  $\mu$ .

5           La temperatura de reacción, que ha de mantenerse entre 400 y 700  $^{\circ}\text{C}$ , se prefiere de 400 a 550  $^{\circ}\text{C}$ . A esta temperatura se descompone una parte de los hidrocarburos clorados en sus componentes cloro y carbono, que en estado nascente atacan los minerales de circonio y son retenidos por ellos. Así se desvía el equilibrio de la pirólisis, y se incorporan continuamente carbono y cloro a la masa mientras queden en ella impurezas por clorar. Esto origina una cloración selectiva en condiciones relativamente moderadas. Como el cloro resultante de la pirólisis se transforma en seguida, no se plantean problemas especiales de corrosión, y es posible efectuar la reacción en recipientes idóneos, partiendo de materiales que resisten las temperaturas según el procedimiento de la invención.

15  
20           Como en el procedimiento de la invención no hace falta trabajar con exceso de hidrocarburo clorado, es decir, basta emplearlo en cantidades suficientes en cuanto a contenido en cloro para clorar las impurezas, conviene introducir los hidrocarburos clorados con un gas portador en el mineral molido y calentado de circonio. Sirve de gas portador aire o nitrógeno. El empleo de este gas tiene la ventaja de que los cloruros volátiles salen de la mezcla reaccionante con él. Además, el gas portador



impide que se aglomere el material de circonio calentado. El procedimiento puede efectuarse sobre un lecho fluidizado.

5 Los hidrocarburos clorados tienen con preferencia una relación atómica carbono/cloro de 1:2 a 1:4. Es ventajoso emplear tetracloruro de carbono o percloroetileno.

10 Si se emplea un gas portador, ha resultado especialmente favorable utilizar nitrógeno técnicamente puro con tetracloruro de carbono y percloroetileno con aire. Pero también es posible emplear aire como gas portador y tetracloruro de carbono como clorante, si bien se recomienda entonces la adición de disulfuro de carbono, 1-10 % en peso, referido al tetracloruro.

15 El procedimiento según la invención se detalla con referencia a los siguientes ejemplos :

E J E M P L O 1  
=====

20 En un tubo de acero termostable, colocado verticalmente, se ponen encima de una placa de finos orificios 500 g de concentrado molido de baddeleyita (residuo 0,8 % en tamiz 72 de la British Standard Designation, que corresponde al tamiz ASTM 70). Para reducir la resistencia de esta capa a la corriente gaseosa, sirve un agitador de acero termostable. A través de la capa circula, 25 a una temperatura de 500 a 520 °C, una corriente de nitrógeno cargado de vapores de tetracloruro de carbono, durante 2 horas y media. Con este objeto, se conduce



nitrógeno técnicamente puro, a 18-20 °C, a través de un frasco lavador que contiene 62 g de tetracloruro; se necesitan unos 70 a 80 l de nitrógeno. Los vapores que salen del tubo de reacción se liberan de los cloruros volátiles lavándolos con agua. Después de la cloración parcial, se extraen con agua del polvo fino de baddeleyita los cloruros no volátiles de calcio, de magnesio, de cobre y de hierro bivalente, y se seca por último el polvo purificado. El producto consiste en 467 g de baddeleyita purificada, con 99,3 % en peso de Zr y HfO<sub>2</sub>.

Los análisis del material de partida y del producto final muestran la eficacia del procedimiento, según la invención.

	Material de partida %	Producto final %
Zr y HfO <sub>2</sub>	94,1	99,3
SiO <sub>2</sub>	0,62	0,18
TiO <sub>2</sub>	0,73	0,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,85	0,03
CuO	0,11	< 0,001
CaO	0,41	< 0,1
MgO	0,68	< 0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3	< 0,01

EJEMPLO 2

En el aparato del ejemplo 1, se tratan durante



3 a tres y media horas 500 g de concentrado molido de baddeleyita del mismo grado de finura que allí, a 560-580 °C, con una corriente de aire cargado de percloroetileno. A través del percloroetileno calentado a 55 °C, se pasan unos 90 a 100 l. de aire. El material se sigue elaborando del mismo modo descrito en el ejemplo 1. Se obtienen así 458 g de baddeleyita en polvo fino, con 99,3 % en peso de Zr y HfO<sub>2</sub>.

Los análisis del material de partida y del producto final dan los siguientes resultados :

	Material de partida	Producto final	
	%	%	
	Zr y HfO <sub>2</sub>	92,3	99,3
15	SiO <sub>2</sub>	0,56	0,16
	TiO <sub>2</sub>	1,47	0,19
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,31	0,03
	CuO	0,14	0,001
	CaO	0,47	0,1
20	MgO	1,79	0,1
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2	0,01



N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención /

5 1. - Procedimiento para purificar minerales de circonio mediante la conversión en cloruros de los elementos extraños que lo acompañan y la separación de tales cloruros; caracterizado por calentar el mineral de circonio molido a 400-700 °C, por pasar hidrocarburo clorado a esa temperatura, y separar de la mezcla reaccionante los cloruros formados, por medio de destilación y/o  
10 lavado.

2. - Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por pasar el mineral de circonio molido por un tamiz de malla inferior a 200  $\mu$ , con preferencia de 40  
15 a 100  $\mu$ .

3. - Procedimiento, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por efectuar la reacción a una temperatura de 400 a 550 °C.

4. - Procedimiento, según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por hacer pasar  
20 el hidrocarburo clorado por el mineral de circonio calentado, juntamente con un gas portador, con preferencia aire o nitrógeno.

5. - Procedimiento, según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por presentar el hidrocarburo clorado una relación atómica carbono/cloro de 1:2 a 1:4.

25  
*[Handwritten signature]*



6. - Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado por emplear como hidrocarburo clorado el tetracloruro de carbono o el percloroetileno.

7. - Procedimiento, según las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque cuando se emplea aire como gas portador y tetracloruro de carbono como clorante, se agrega a éste 1-10 % en peso de disulfuro de carbono (referido al tetracloruro).

8. - Procedimiento para purificar minerales de circonio.

Esta memoria consta de nueve hojas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 3 JUL. 1970

P. A.