389638

389638

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 653-Sp.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C 22
SUBCLASE B

27 MAR

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE SOLUCIONES SULFATADAS DE SULFATO DE TITANILO EXENTAS DE HIERRO TRIVALENTE.

==========

Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

==========

389630

De la Patente norteamericana No. 2.531.926 es conocido desdoblar con ácido sulfúrico concentrado escorias de titanio que contienen aproximadamente 65 a 90% de TiO_2, 1 a 16% de hierro metálico y compuestos de hierro, así como 8 a 20% de óxidos, tales como ácido silícico, óxido de calcio, óxido de magnesio y/u óxido de eluminio, haciéndose reaccionar la escoria finamente molida en un molino de bolas, sin segregación del hierro metálico, con el ácido sulfúrico. Ese procedimiento tiene la desventaja de que el hierro metálico contenido todavía en las escorias reacciona con el ácido sulfúrico aplicado en el desdoblamiento bajo desarrollo de hidrógeno, en lo que pueden formarse cantidades de hidrógeno tan grandes que llega a sobrepasarse el límite inferior de explosión.

En el desdoblamiento de escoria de titanio con ácido sulfúrico, se forman sulfatos solubles que se presentan en forma sólida - denominados "torta de desdoblamiento"-. Los compuesios de titanio reducidos originalmente existentes en la escoria de titanio - aproximadamente un 10% -, bajo las condiciones del desdoblamiento, son oxidados en la mayoría de los casos totalmente a formar compuestos de titanio tetravalente. Por lixiviación de este residuo con agua, se obtiene una solución fuertemente sulfatada que contiene principalmente sulfato de titanilo y sulfato de hierro bivalente. Esta solución es clarificada, filtrada y eventualmente concentrada. Como es sabido, las soluciones de sulfato de titanio obtenidas en el llamado procedimiento de sul-

389638

fato para la producción de pigmentos de dióxido de titanio por desdoblamiento de escorias de titanio con ácido sulfúrico y por subsiguiente disolución de la torta de desdoblamiento, son reducidas por introducción de hierro metálico, por ejemplo, chatarra o hierro viejo. En ésto, primeramente los iones de Fe^{3+} son transformados en iones de Fe^{2+}, dado que las sales del hierro bivalente no se hidrolizan tan facilmente como lo hacen las sales del hierro trivalente, vale decir, bajo las condiciones de la subsiguiente hidrólisis térmica de las sales de titanio no pueden ser desdobladas hidrolíticamente y no pueden ensuciar el hidrolizado de titanio. Para asegurar que no pueden volver a formarse iones de Fe^{3+}, es usual llevar la reducción a tal grado que, después de la hidrólisis, esté presente todavía una pequeña parte de iones de Fe^{3+} (Patente norteamericana No. 2.309.988 y Patente alemana publicada No. 1.270.016).

En la Patente norteamericana No. 2.049.504, se describe un procedimiento, en el cual se mezcla una solución conteniendo titanio tetravalente y hierro trivalente con una solución de sal de titanio trivalente que se prepara separadamente por reducción de una solución de titanio tetravalente, procediendo la reducción del titanio tetravalente con por lo menos dos metales situado en la serie de tensiones entre el calcio y el hidrógeno. De acuerdo con esos procedimientos conocidos, los metales son aplicados en forma relativamente gruesa; el hierro solo, particularmente en estado finamente dividido, no es apropiado.

389638 27 MAR.

De la Patente norteamericana No. 2.416.216 es conocido emplear hierro poroso como agente reductor. Este hierro poroso puede ser obtenido por tratamiento de minerales de titanio-hierro con gases reductores o materiales conteniendo carbono.

También se propuso hacer actuar hierro finamente dividido producido por reducción de mineral de titanio-hierro finamente molido, sobre una solución clarificada conteniendo titanio tetravalente y hierro trivalente (Patente norteamericana No. 3.416.885).

Los procedimientos de desdoblamiento de ilmenita que conducen a soluciones de concentraciones muy elevadas de sulfato de hierro trivalente, no son transferibles sin más a la elaboración de escoria de titanio.

Ahora se ha encontrado un procedimiento para la producción de soluciones sulfatadas de sulfato de titanilo exentos de hierro trivalente, a partir de escoria conteniendo titanio, por molimiento-secamiento, desdoblamiento con ácido sulfúrico, segregación de los sólidos no desdoblados y eventualmente concentración de la solución de desdoblamiento por evaporación, ajustándose la solución de desdoblamiento a una concentración de titanio trivalente tal que queda impedida la formación de iones de hierro trivalente, cuyo procedimiento se caracteriza porque el hierro metálico contenido en las escorias es separado magnéticamente del material grueso de retorno del proceso de molimiento-

389638

secamiento y es agregado a una corriente parcial de la solución de sulfato de titanilo liberada del residuo de desdoblamiento, en una relación tal que en esta corriente parcial se obtiene una concentración de titanio trivalente de aproximadamente 50 a 90 g/l - calculados sobre como TiO_2 -, y que esta corriente parcial es introducida en la solución total de desdoblamiento.

El hierro separado magnéticamente tiene un tamaño de grano de 40 a 350 micrones, preferiblemente de 80 a 180 micrones. La dosificación de la solución concentrada de titanio trivalente es contraloreada preferiblemente por medio del potencial de reducción-oxidación (Redox) en la solución de desdoblamiento.

Como material de partida, para el procedimiento según la invención pueden aplicarse escorias en bruto conteniendo titanio que contienen más de 60% de TiO_2. Tales escorias contienen además de óxido de calcio, óxido de magnesio u óxido de aluminio, todavía hierro metálico, compuestos de hierro y SiO_2.

A fin de llevar el material en bruto a una forma apropiada para el desdoblamiento, la escoria primeramente molida. El objeto del molimiento es aquél de obtener un material cuyas partículas son de un tamaño de grano óptimo para que el posterior desdoblamiento con ácido sulfúrico se desarrolla con suficiente rapidez. Un molimiento ulterior del material no es ventajoso debido al mayor consumo de energía y a la disminución

27

389638

del rendimiento del molino. Se trata de lograr una distribución de tamaños de partícula con un máximo de frecuencia de aproximadamente 20 micrones.

El molimiento de los productos puede ser efectuado por ejemplo en molinos de tubos. Estos molinos que están cargados con bolas de acero, trabajan sobre el principio de un molino rotativo clasificador, pudiendo la corriente de aire que pasa por el molino, ser calentada por una fuente de calor, por ejemplo por un calentamiento en un horno, para el secamiento simultáneo de la molienda, con lo cual se consigue que el material fino sea secado hasta una humedad residual de aproximadamente 0,1% en peso de agua.

No es necesario que el material descargado del molino, por ejemplo neumáticamente ya tenga en su totalidad la finura final, dado que en un clasificador es separado en un material fino y un material grueso que vuelve al molino. En un ciclón el material fino destinado para el desdoblamiento es separado del aire acompañante y es acumulado en un recipiente con tolva. El desdoblamiento del material fino entonces es efectuado con ácido sulfúrico en forma en sí conocida.

A este objeto, el material de desdoblamiento finamente molido es mezclado en grandes recipientes cónicos con ácido sulfúrico concentrado. Bajo agitación neumática contínua, se introduce vapor de agua directamente en la mezcla preparada hasta que comience la reacción de desdoblamiento. En el desarrollo

389638

de esta reacción se alcanza una temperatura de entre 200 y 220°C. Por lixiviación con agua de la torta de desdoblamiento formada, se obtiene una solución fuertemente sulfatada, que entonces es clarificada y eventualmente es concentrada hasta una concentración de 220 a 280 g de TiO_2 por litro. De acuerdo con la invención, la solución de desdoblamiento es mezclada, ya sea antes o después de la clarificación y filtración, con la solución concentrada de sulfato de titanio trivalente. La resultante solución de sulfato de titanio entonces puede ser sometida subsiguientemente a la hidrólisis térmica para la producción de TiO_2.

La escoria en bruto aplicada como material de partida para el procedimiento según la invención, contiene todavía 0,6% a 0,9% de hierro metálico. En vista de que éste ha de ser segregado antes del desdoblamiento con ácido sulfúrico, el hierro es separado magnéticamente de las partículas no magnetizables de la escoria de titanio. Calculada sobre la cantidad de material en bruto aplicada para el molimiento, la proporción en peso de la fracción magnética está entre un 0,5 y 1,0%. La segregación magnética procede según el invento en el material grueso de retorno. El hierro así segregado tiene un tamaño de partícula de 40 a 350 micrones, preferiblemente de 80 a 180 micrones. En el material grueso de retorno, el hierro metálico, después de asegurarse el flujo de la corriente de material, resulta enriquecido aproximadamente seis hasta diez veces con respecto a la concentración de partida. La separación magnética puede ser efectuada,

389638 27 M

por ejemplo de acuerdo con el procedimiento de la Patente alemana No. 735.356.

En la separación magnética, en un tambor horizontal de un material no magnetizable, hay dispuesto sobre un ancho de 1 m un número de imanes permanentes cuyos extremos de polo están construidos en forma de segmentos. El tambor gira en la dirección de la corriente del producto, mientras que los imanes en el interior del tambor se mueven con velocidad moderada en la dirección opuesta. Por vía de una canaleta vibratoria con función de distribución transversal, la mezcla conteniendo hierro metálico es entregada al tambor. Los componentes no magnetizables son arrojados debido a la elevada velocidad de rotación y vuelven al molino como material grueso de retorno. El hierro magnetizable queda adherido al tambor, hasta que en un punto diametralmente opuesto al punto de entrega es removido por un cilindro cepillador. La corriente contínua del hierro magnéticamente separado que entre en los recipientes provistos a tal objeto, puede ser vigilada, por ejemplo electromagnéticamente.

Con la ayuda del hierro así obtenido - el enriquecimiento después de la separación magnética asciende a aproximadamente 70 a 80% de hierro metálico a una concentración de 0,6 a 0,9% en la escoria - se prepara según el invento una solución de sal de titanio trivalente por reducción de una solución de sal de titanio tetravalente. Estas soluciones de sulfato de titanio trivalente que con su elevado contenido de iones de titanio triva-

389638

lente son resistentes eventualmente durante varias semanas a la oxidación y a la hidrólisis, tienen una concentración de 50 a 90, preferiblemente de 70 a 80 g/l de compuestos de titanio reducidos, calculados con TiO_2.

La solución de sulfato de titanio trivalente es aplicada al objeto de reducir el sulfato de hierro trivalente eventualmente presente en la solución de la segregación de la escoria de titanio, ya sea antes o después de la clarificación y filtración, conforme a las ecuaciones

$$Ti_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + 2\ H_2O \longrightarrow$$

$$2\ TiOSO_4 + 2\ FeSO_4 + 2\ H_2SO_4$$

y, además, ajustar en la solución de segregación un exceso de iones de titanio trivalente, preferiblemente de aproximadamente 1 a 2 g/l.

El rendimiento de reducción conforme a las ecuaciones de reacción

$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe \longrightarrow 3\ FeSO_4 \qquad y$$

$$2\ TiOSO_4 + Fe + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow Ti_2(SO_4)_3 + FeSO_4 + 2\ H_2O$$

medido en las cantidades en peso del hierro metálico aplicado, fué determinado como de 60 a 85%. Por consiguiente, el hierro segregado del material grueso de retorno del proceso de molimiento-secamiento, se presta excelentemente para la producción de soluciones conteniendo titanio trivalente.

Para la producción de soluciones de titanio

389638

trivalente, de preferencia, se aplica una corriente parcial de la solución de segregación clarificada, vale decir, liberada del residuo sólido. Dado que en las soluciones se ajustan elevadas concentraciones de sulfato de titanio trivalente, el volumen de la corriente parcial, calculado sobre el total de la solución de segregación, es muy pequeño. Por regla general, basta ya un 2% en volumen hasta un 4% en volumen.

La producción de la solución de sal de titanio trivalente procede en forma particularmente ventajosa bajo las siguientes condiciones:

La solución de sulfato de titanio trivalente aplicada para la reducción, ha de ser más diluída en comparación con las soluciones de segregación. Al final de la reacción, en la solución reducida, el contenido de titanio trivalente y tetravalente - calculado como TiO_2 - en total no debe ser mayor de 130 g/l. Es conveniente aplicar soluciones de sulfato de titanio ya diluídas, tales como las obtenidas, por ejemplo en la clarificación de la solución de segregación. Ventajosamente se aplica el filtrado que del espesador de rebosamiento se obtiene por la filtración del fango inferior de sedimentación, juntándose ventajosamente con el filtrado el agua utilizada para el lavado de los sólidos segregados. En estas soluciones relativamente diluídas, la transformación total en compuestos de titanio trivalentes es mayor que en soluciones concentradas de partida. La dilución de la solución de partida ofrece también la garantía de que el $FeSO_4$

preexistente y aquél recientemente formado por la adición de hierro, en el subsiguiente enfriamiento de la solución, no puedan cristalizarse tan facilmente conjuntamente con el sulfato de titanio trivalente.

A la solución a reducir se agrega ácido sulfúrico, a fin de tener un exceso de ácido suficiente para la disolución del hierro. La formación del sulfato de hierro no debe proceder a costa del ácido sulfúrico libre existente originalmente en la solución de sulfato de titanio.

La reducción debe comenzar a aproximadamente 30 a 50°C. Recién en el desarrollo ulterior de la reacción gracias al calor desarrollado, son alcanzadas temperaturas de 60 a 65°C. Mediante un control apropiado de la adición de hierro y posiblemente por el enfriamiento debe garantizarse que en la reducción la temperatura no exceda de 65°C, en vista de que encima de esta temperatura el desarrollo de hidrógeno es favorecido considerablemente.

La distribución de granos del polvo de hierro agregado debe ser elegida de entre 40 y 350 micrones, preferiblemente de entre 80 y 180 micrones, en forma tal que el hierro no reacciona espontáneamente y de este modo el desarrollo de hidrógeno tendría la preeminencia con respecto a la reducción de titanio tetravalente. Por otra parte, sin embargo, debe tener una finura tal que la disolución química completa de las partículas sea efectuada dentro de 10 a 15 minutos a contar de su adición.

399638

Se ha comprobado ser ventajoso suspender el hierro finamente dividido en agua e introducir esta suspensión mediante una bomba en la solución sulfatada de sulfato de titanio tetravalente. De esta manera, la dosificación del hierro a agregar puede ajustarse y contralorearse más sencillamente. Las partículas de hierro mojadas con agua, por medio de un tubo de inmersión ventilado hacia arriba, son introducidas en la solución de reacción a un punto situado aproximadamente 1 m debajo del nivel del líquido.

Mediante esta medida, se logra que en la producción técnica de la solución de sulfato de titanio trivalente, se mantienen a un grado particularmente bajo el desarrollo de hidrógeno y, por consiguiente, la caida del rendimiento de la reducción.

La dosificación de la solución concentrada de sal de titanio trivalente es contraloreada por medio del potencial de reducción-oxidación (Redox) medido en la solución de desdoblamiento.

En la medición del potencial de reducción-oxidación durante la adición de sulfato de titanio trivalente a la solución de desdoblamiento, la transición del potencial de oxidación de los iones de hierro trivalente al potencial de reducción de los iones de titanio trivalente muestra un salto de varias centenas de milivoltios. Los valores de milivoltios medidos con una cadena medidora de electrodos de reducción-oxidación, por ejemplo un electrodo de Pt con electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referen-

339638

cia, pueden valer como medida para el correspondiente contenido de iones de hierro trivalente, respectivamente de iones de titanio trivalente.

A causa de ello, es posible determinar, mediante el valor de potencial medido, el respectivo valor efectivo del contenido de iones de hierro trivalente, respectivamente de iones de titanio trivalente, y fijar como valor nominal para la concentración de iones de titanio trivalente a ajustar un valor de potencial determinado. Con la ayuda de estos valores de potencial puede contralorearse un mecanismo de regulación, procediendo mediante una válvula reguladora la dosificación de la solución requerida de sulfato de titanio trivalente.

En la Figura 1 de los dibujos acompañados, se ha representado un esquema de flujo de todo el procedimiento, teniendo los números individuales los siguientes significados: 101 el suministro de la escoria de titanio, 102 el molimiento-secamiento, 103 la separación magnética, 133 el hierro metálico segregado, 113 la producción de la solución concentrada de titanio trivalente, 123 el depósito para la solución de titanio trivalente, 143 el suministro de ácido sulfúrico para la producción de la solución de titanio trivalente, 153 una corriente parcial de solución de titanio trivalente, 114 el suministro de ácido sulfúrico para el desdoblamiento propiamente dicho, 124 el suministro de agua, 104 el desdoblamiento, 105 la reducción de los componentes de hierro trivalente y el ajuste de la concentración necesaria de titanio

27 MA

299638

trivalente, 106 la clarificación y filtración, 107 la concentración, 108 la hidrólisis térmica y 109 la descarga del producto final TiO_2.

Las Figuras 2 y 3 demuestran esquemáticamente los dispositivos apropiados para la producción de la solución concentrada de titanio trivalente. En la Figura 2 significan:
1 un depósito para la solución diluída de titanio tetravalente, 3 el recipiente de reacción, 4 un recipiente para la medición de ácido sulfúrico, 6 y 16 tubuladuras para el suministro de aire y vapor para la agitación neumática y para el calentamiento, respectivamente, 7 un refrigerador, 9 un depósito para hierro que por vía de una rueda celular 10 es suministrado a un recipiente de agitación 11; 13, 17 y 18 válvulas, 2, 5, 8 y 12 bombas, 15 un ventilador y 19 un recipiente para la clarificación de la solución de sulfato de titanio trivalente.

En la Figura 3, 20 representa la admisión de la solución concentrada de titanio trivalente, 21 un depósito, 22 el recipiente de desdoblamiento, 23 un conducto de suministro para el recipiente de agitación 24; 25 una bomba de circulación, 26 un recipiente de electrodos, 27 un potenciómetro, 28 un dispositivo de regulación y 29 una válvula reguladora para el conducto 30, indicando 31 un conducto de conexión con un dispositivo clarificador.

Es particularmente apropiada la forma de realización del procedimiento según la invención, que se describe a continuación y que se ha ilustrado esquemáticamente en las Figuras 2 y 3.

27 MAR. 1971

389638

Desde un depósito 1, mediante una bomba 2, se introduce un determinado volumen de solución diluída de sulfato de titanilo (filtrado de un filtro giratorio), en el recipiente de reacción 3 construído como recipiente con fondo cónico (Figura 2). Subsiguientemente, mediante la bomba 5, se agrega ácido sulfúrico concentrado, cuya cantidad fué medida previamente en un recipiente separado 4, a la solución de sulfato de titanilo ya presente en el recipiente de reacción 3. El mezclamiento es efectuado mediante una agitación neumática, inyectándose aire desde abajo por vía de la tubuladura 6. El calor de dilución producido puede ser interceptado en un refrigerador 7 durante la circulación de la mezcla efectuada mediante la bomba 8, ajustándose simultáneamente también la temperatura inicial deseada para la reducción. En el caso de que en la subsiguiente adición de hierro, debido a un aumento de temperatura, la reacción llega a ser demasiado fuerte, el calor más fuerte de la reacción, puede ser desviado también durante el proceso de reducción por enfriamiento de la solución de sulfato de titanio en el refrigerador y de esta manera puede mantenerse la temperatura nominal.

Desde el depósito 9, por vía de una rueda celular 10, se introduce la cantidad de hierro en polvo necesaria para la reducción en el recipiente de agitación 11 cargado con una predeterminada cantidad de agua y se lo suspende en el agua. De esta manera se habilita el hierro en polvo para su transporte mediente una bomba, con el resultado de que el mismo puede ser

389 638

transportado por una bomba de ruedas con dos canales 12 a la solución de sulfato de titanilo. A una posición apropiada de las válvulas 13 puede efectuarse así una buena dosificación de la cantidad de hierro. La introducción procede por vía de un tubo de inmersión 14 ventilado hacia arriba. Un ventilador 15 se encarga de una fuerte aspiración para evitar un posible enriquecimiento de hidrógeno eventualmente formado en el recipiente de reacción. La concentración de hidrógeno presente en cada caso es contraloreada contínuamente mediante aparatos de medición. Con el suministro de aire para la agitación neumática, por vía de la tubuladura 16, puede suministrarse también vapor para permitir aumentos de temperatura eventualmente necesarios de la mezcla de reacción. La solución reducida y, después de la sedimentación, clarificada llega por via de una válvula 17 en el respectivo conducto a un depósito para la solución concentrada de sulfato de titanio trivalente. El contenido de fondo del recipiente con fondo cónico 3 es evacuado por via de la válvula 18 y del mismo se separa por decantación en un recipiente especial 19 la solución clara. Durante el rebosamiento de la solución clarificada de titanio trivalente, el residuo sólido inútil se deposita en la parte inferior de este recipiente y puede ser transportado en éste.

Por via del conducto de admisión 20, la solución concentrada de sulfato de titanio trivalente llega al depósito 21 (Figura 3). La solución que se obtiene después del desdoblamiento de la escoria de titanio, pasa del recipiente de desdoblamiento

389638 27 MAR.

22 por via del conducto 23 al recipiente de agitación 24. Este recipiente de agitación, después de la entrada de las soluciones de desdoblamiento obtenidas en forma discontínua, sirve también de depósito, del cual unos espesadores de rebosamiento son alimentados contínuamente con solución de producción. Al mismo tiempo, desde el recipiente de agitación 24, mediante una bomba 25, una corriente parcial bien pequeña de la solución es mandada a través del recipiente de electrodos 26, en el cual se encuentra un electrodo de platino con un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia.

Gracias a la conexión de los electrodos con un potenciómetro 27, se determina el potencial de reducción-oxidación (Redox) de la solución. Cuando este potencial difiere del valor nominal, el regulador 28 abre la válvula reguladora 29, de modo que la correspondiente cantidad de solución de sulfato de titanio trivalente puede pasar del recipiente 21 por vía del conducto 30 al recipiente de agitación 24. Esto procede hasta que, después de una adición suficiente de solución de titanio trivalente, sea alcanzada la deseada concentración de iones de titanio trivalente y ajustado el valor nominal. Así, las soluciones de desdoblamiento que entran contínuamente y discontínuamente en el recipiente de agitación, llegan a tener por este mecanismo regulador la requerida concentración de iones de titanio trivalente. Una exactitud aún mayor en el ajuste de la concentración de los iones de titanio trivalente puede ser lograda de tal manera que en dependencia del

389638

potencial de reducción-oxidación cada vez medido, se agrega en un primer recipiente intermedio aproximadamente un 90% y en un segundo recipiente dispuesto en serie con el primero el 10% restante de la solución de sulfato de titanio trivalente necesaria. De esta manera es ajustable la solución de desdoblamiento con una exactitud de 0,1 g/l de titanio trivalente, calculado como TiO_2.

En la aplicación del procedimiento arriba explicado se ofrecen las siguientes ventajas:

Por la separación magnética del hierro metálico, se evita el desarrollo peligroso de hidrógeno en el desdoblamiento de la escoria de titanio con ácido sulfúrico. Gracias a la aplicación de la fracción magnética conteniendo hierro separada de la escoria de titanio y como tal inútil, para la reducción, se ahorra materia prima de hierro.

El mejor rendimiento de reducción en el recipiente separado de reacción y el ajuste automático de una concentración de iones de titanio trivalente que es exacto hasta de 0,1 g/l, tienen como resultado un menor consumo de agentes de reducción, de modo que en comparación con la realización anterior, con la aplicación del hierro separado magnéticamente, la cantidad de aplicación de la materia prima de hierro fué reducida a una tercera hasta una cuarta parte. Además, por evitarse la reducción con chatarra o hierro viejo, en cada recipiente de desdoblamiento no hacen falta los dispositivos sujetos a constantes reparaciones de otra manera necesarios y la capacidad de desdo-

27 M

389638

blamiento es aumentada en aproximadamente un 15%.

El cierre completo de los recipientes de desdoblamiento es una condición previa necesaria para una disminución considerable de las cantidades de gases de escape. De esta manera llega a facilitarse substancialmente la purificación de los gases de escape en una torre de lavado.

Las soluciones de sulfato de titanilo producidas según el procedimiento descripto, se prestan excelentemente bien para la fabricación de TiO_2 con muy buenas propiedades de pigmento.

A continuación se explicará más detalladamente el procedimiento según la invención en base a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Producción de una solución concentrada de sulfato de titanio trivalente (preparación de ensayo de laboratorio).

A una mezcla de 300 cm^3 de filtrado de un filtro giratorio del sistema de desdoblamiento en operación, de 40 cm^3 de H_2SO_4 concentrado y de 50 cm^3 de H_2O, fueron agregados durante una hora bajo agitación 25 g de una fracción segregada magnéticamente en el molimiento de una escoria de titanio. La proporción de hierro metálico era de un 74%, el tamaño de grano era de entre 40 y 120 micrones. Al final de la reacción estaban presentes 380 cm^3 - ocurrieron pequeñas pérdidas en volumen por evaporación - de una solución cuyo análisis dió los si-

389 658

guientes valores:

Ti (total) como TiO_2	121 g/l
Ti (trivalente) como TiO_2	83 g/l
H_2SO_4 (libre y ligado)	440 g/l
$FeSO_4$	179 g/l
transformación en Ti^{3+}	69 %
rendimiento calculado sobre hierro metálico	60 %

Ejemplo 2

En el proceso de molimiento-secamiento contínuo de escoria de titanio realizado en la operación de una planta industrial, en el molino de mineral se trataron las siguientes cantidades:

escoria en bruto aplicada	330 toneladas
molienda obtenida de <40 micrones	328 toneladas
fracción magnéticamente separada de 80 a 180 micrones	2 toneladas

La molienda contenía menos de 0,2 % de hierro metálico. El análisis de la fracción magnética dió:

Fe metálico	66,5 %
FeO	15,2 %
TiO_2	14,4 %
otros componentes	3,9 %

Las 2 toneladas magnéticamente separadas con 1330 kg de hierro metálico fueron suspendidas en 7,7 m^3 de agua que en la reacción posterior era necesaria al mismo tiempo

389638

como agua de dilución. Dentro de una hora, esta suspensión de hierro fué introducida mediante una bomba por via de un tubo de inmersión en la solución preparada de la siguiente manera:

24,5 m^3 de filtrado del filtro giratorio fueron mezclados en el recipiente de reacción con 4 m^3 de ácido sulfúrico concentrado, formándose 28 m^3 de una solución de la composición:

Ti (total) como TiO_2	160 g/l
Ti (trivalente) como TiO_2	< 1 g/l
H_2SO_4 (libre y ligado)	565 g/l
$FeSO_4$	64 g/l

Bajo una fuerte agitación neumática se produjo la reacción, subiendo la temperatura de 47° a 62°C. Después de una breve agitación posterior y después de la sedimentación de las partículas no reaccionadas, se obtuvieron 36 m^3 de una solución clara que contenía los siguientes componentes:

Ti (total) como TiO_2	125 g/l
Ti (trivalente) como TiO_2	87 g/l
H_2SO_4 (libre y ligado)	425 g/l
$FeSO_4$	146 g/l

La concentración de hidrógeno en el escape del aire de agitación, durante toda la reacción, no excedió de un 2%. La transformación ascendió a un 70% y el rendimiento de la reducción a un 82%. La humectación del polvo de hierro con agua y la introducción del hierro por via del tubo de inmersión en el líquido de reacción aquí se hicieron notar ventajosamente

389658

en el rendimiento de la reducción.

En el desdoblamiento con ácido sulfúrico de, por ejemplo 10 toneladas de escoria de titanio, después de la adición de agua disolvente a los sulfatos desdoblados, se obtuvieron 28,5 m^3 de solución de sulfato de titanio. Para ello, se agregaron por via de un dispositivo regulador 0,8 m^3 de la solución de titanio trivalente concentrada arriba descripta y de esta manera se ajustó el valor nominal de iones de titanio trivalente. Los correspondientes análisis dieron aquí los siguientes valores:

	antes de la adición de la solución	después de la adición de desdoblamiento
Ti (total) como TiO_2	235 g/l	232 g/l
Ti (trivalente) como TiO_2	-	1,4 g/l
Fe (total) como $FeSO_4$	92 g/l	94 g/l
Fe^{3+} como $FeSO_4$	2 g/l	-
H_2SO_4 (libre y ligado)	524 g/l	521 g/l

En ésto, el consumo de solución concentrada de titanio trivalente era de una cantidad 1,12 veces mayor que la cantidad teórica.

Ejemplo 3

Una solución de sulfato de titanio trivalente producida en la planta en operación, de la siguiente composición:

Ti (total) como TiO_2	130 g/l

27 MAR. 1971

389638

Ti (trivalente) como TiO_2	75 g/l
H_2SO_4 (libre y ligado)	450 g/l
$FeSO_4$	150 g/l

fué aplicada para reducir el hierro trivalente en soluciones de desdoblamiento de escoria de titanio y para ajustar el contenido de iones de Ti^{3+} necesario para la realización de una hidrólisis limpia.

A 500 cm^3 de una solución de la operación de desdoblamiento de escorias de titanio, fueron agregados 20 cm^3 de la solución de sulfato de titanio trivalente arriba indicada (duración: 2 minutos).

	análisis	
	antes de la adición	después de la adición
Ti (total) como TiO_2	236 g/l	235 g/l
Ti (trivalente) como TiO_2	-	1,6 g/l
Fe (total) como $FeSO_4$	89 g/l	92 g/l
Fe^{3+} como $Fe_2(SO_4)_3$	3 g/l	-
H_2SO_4 libre y ligado	520 g/l	517 g/l

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera derealizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 20 15 155.7 de 28 de marzo de 1970, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE SOLUCIONES SULFATADAS DE SULFATO DE TITANILO EXENTAS DE HIERRO TRIVALENTE; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la producción de soluciones sulfatadas de sulfato de titanilo exentas de hierro trivalente, a partir de una escoria conteniendo titanio, por molimiento-secamiento,desdoblamiento con ácido sulfúrico, segregación de los sólidos no desdoblados y eventual concentración por evaporación de la solución de desdoblamiento, ajustándose la solución de desdoblamiento a una concentración de titanio trivalente tal que resulta impedida la formación de iones de hierro trivalente, caracterizado porque el hierro metálico contenido en las escorias se separa magneticamente del material grueso de retorno del molomiento-secamiento y se agrega a una

corriente parcial de la solución de sulfato de titanilo liberada del residuo del desdoblamiento, en una relación capaz de formar en esta corriente parcial una concentración de titanio trivalente de aproximadamente 50 a 90 g/l calculados como TiO_2, y esta corriente parcial se agrega a la solución total de desdoblamiento.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hierro en forma de polvo se suspende en agua antes de la reacción con la solución ácida de sal de titanio tetravalente.

3.- Procedimiento según las reivindicaciónes 1 y 2, caracterizado porque la suspensión de hierro se introduce en una solución de sal de titanio tetravalente debajo del nivel de la misma.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la solución total de desdoblamiento se ajusta un contenido de titanio trivalente de 0,1 a 4 g/l preferiblemente de 1,3 a 1,6 g/l, calculado como TiO_2.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la dosificación de la solución concentrada de titanio trivalente se controla por medio del potencial de redùcción-oxidación medido en la solución de desdoblamiento.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-

389658

dicaciones anteriores, caracterizado porque el hierro pulverulento separado mecanicamente tiene un tamaño de grano de entre 40 y 350 micrones.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hierro pulverulento tiene un tamaño de grano de entre 80 y 180 micrones.

8.- Procedimiento para la producción de soluciones sulfatadas de sulfato de titanilo exentas de hierro trivalente, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, y planos.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 MAR. 1971

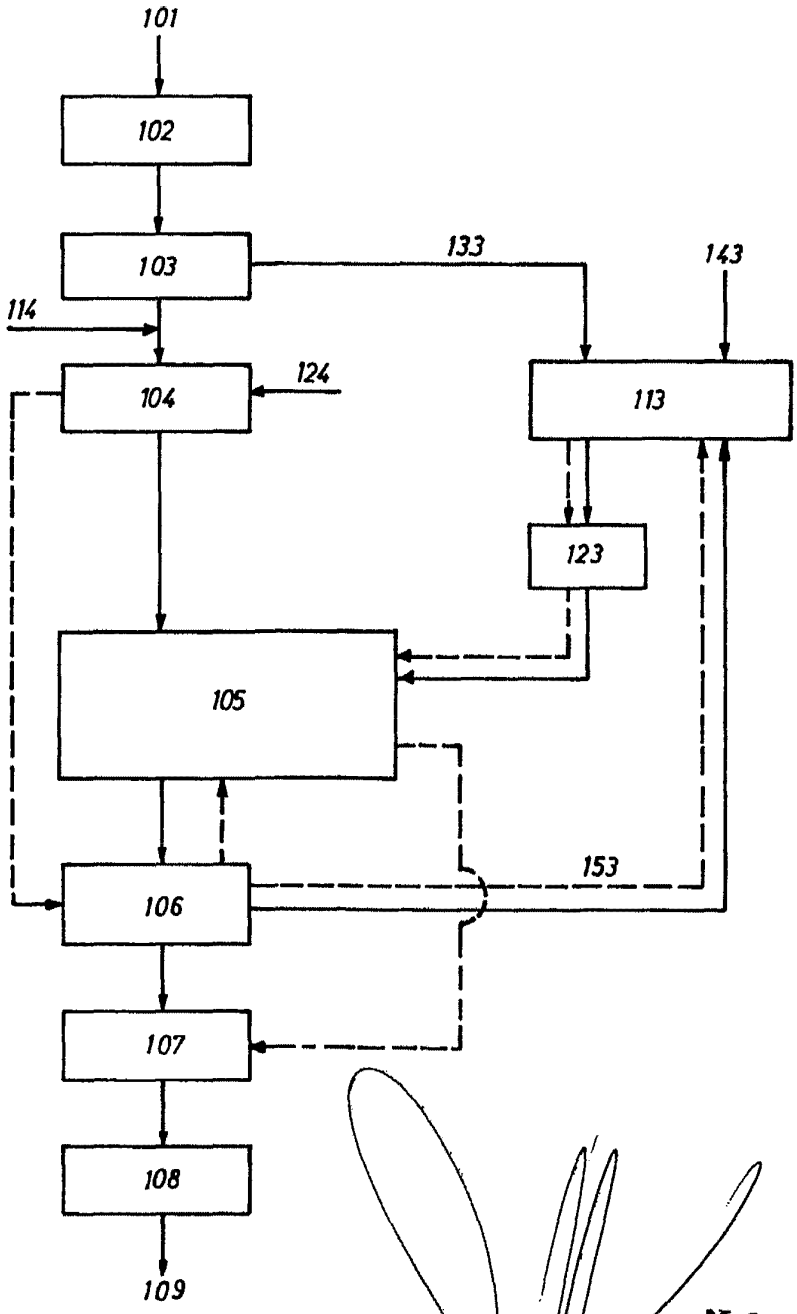
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

p. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. Firmado: F. Hernández Ruiz

389638

ESCALA VARIABLE

FIG. 1



27 MAR. 1971

Madrid

L. GOMEZ ACEBO Y MODET

p. p. Fernando F. Hernández Ruiz

FIG. 2

ESCALA VARIABLE

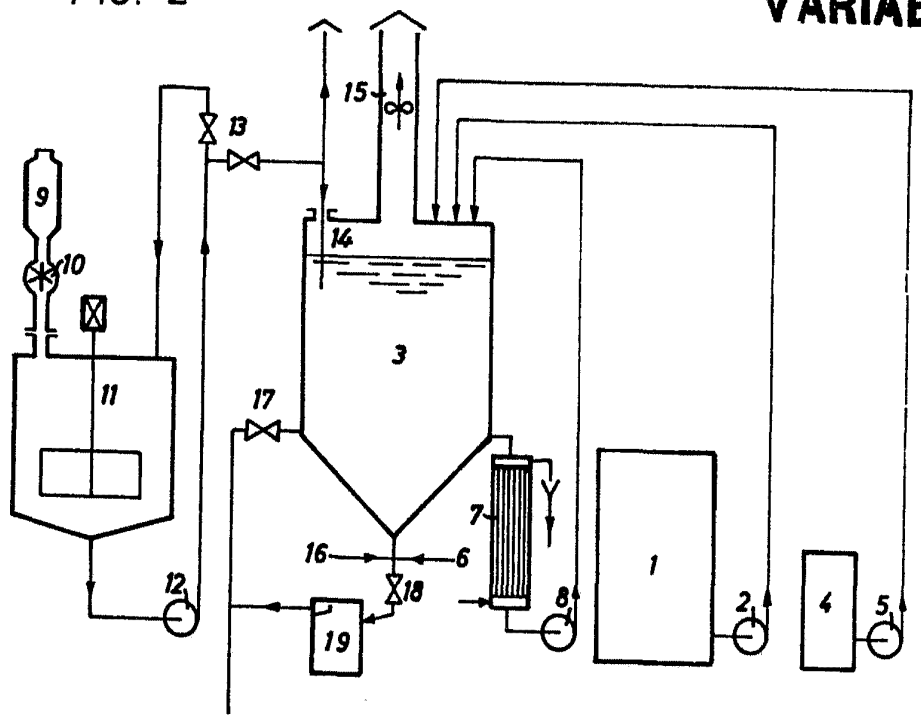
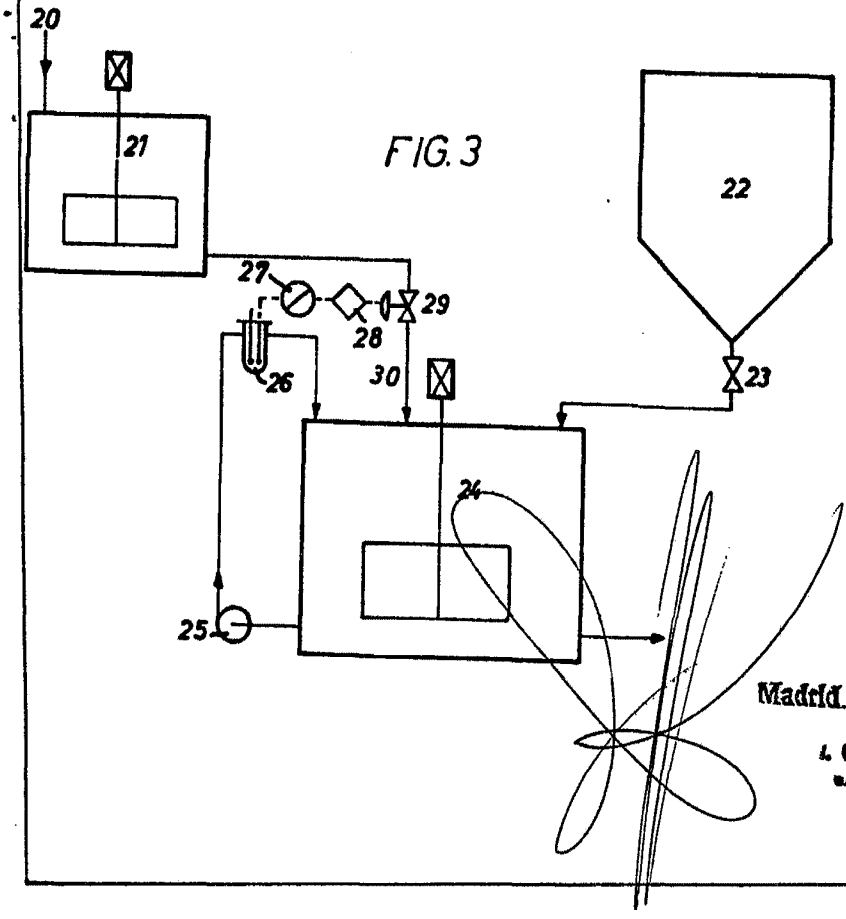


FIG. 3



Madrid 27 MAR. 1971

A. GOMEZ ACEBO Y MODET

P. P. Firmado: F. Hernández Ruiz