

389850

22



389850

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 22</u>
SUBCLASE <u>B</u>

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

a favor de WENDELL E. DUNN, INC., entidad norteamericana domiciliada en Wilmington (Delaware, E.E.U.U.), 112 King Street, por "PROCEDIMIENTO PARA EL BENEFICIO DE MINERALES TITANIFEROS".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de minerales titaníferos para producir dióxido de titanio.

- Está dirigida, más especialmente a un procedimiento para beneficiar mineral titanífero que contiene dióxido de titanio mezclado con óxidos de hierro y pequeñas cantidades de otros óxidos metálicos, el cual comprende el poner en contacto, en un reactor de sólidos y gases, bajo condiciones de fluidificación, un lecho de mineral titanífero a temperatura elevada con al menos un ciclo de monóxido
- 5.
- 10.



389850

de carbono cloro, comprendiendo dicho ciclo el poner en contacto dicho mineral con monóxido de carbono durante un periodo de tiempo y luego con cloro gaseoso durante otro periodo de tiempo y retirar simultáneamente los cloruros metálicos vaporizados que no sean los de titanio.

5.

El procedimiento da lugar a un producto de dióxido de titanio esencialmente puro, el cual es útil como un intermediario para la producción de pigmento de dióxido de titanio, adecuado como pigmento para pinturas y como carga para caucho y papel.

10.

Esta invención está dirigida a un procedimiento de cloración mejorado para beneficiar minerales titaníferos que comprende poner en contacto separada y alternativamente, a temperaturas elevadas, un lecho de mineral titanífero en un reactor con monóxido de carbono y con cloro. Las fases de contacto pueden ser repetidas una pluralidad de veces.

15.

La reacción es efectuada a temperaturas elevadas de forma que los cloruros de hierro son extraídos, simultáneamente con otros cloruros metálicos, en forma de vapor. Este procedimiento mejorado comprende el poner en contacto alterna-

20.

tivamente el mineral con un ciclo que comprende el tratamiento del mineral primeramente con monóxido de carbono durante un corto plazo de tiempo y luego con cloro durante un corto periodo. El mineral es puesto en contacto al menos una vez con este ciclo alternativo para producir un producto de mineral beneficiado que tiene un 95% o más de  $TiO_2$  y un 5% o menos de hierro (determinado como  $Fe_2O_3$ ).

25.

Con anterioridad a esta invención, los procedimientos

389850<sup>22 M</sup>



tos de cloración para beneficiar minerales titaníferos hasta un producto de elevada calidad, que contenga 95% o más de dióxido de titanio, eran deficientes. Estos procedimientos anteriores proporcionaban una pérdida de los valores de titanio. El largo tiempo de cloración requerido para conseguir esta concentración de  $TiO_2$  y una baja concentración de hierro tenían por resultado un producto con una gran proporción de finos de  $TiO_2$ . La manipulación de este producto para producir pigmentos de  $TiO_2$  tiene por resultado otra pérdida de los valores de titanio.

Esta invención está dirigida a un procedimiento de cloración mejorado para extraer hierro de un mineral titanífero, a fin de producir un dióxido de titanio esencialmente puro. Este procedimiento consiste en hacer reaccionar el mineral a una temperatura elevada, en la gama de 700 - 1150°C, en un reactor, primeramente con monóxido de carbono y luego con cloro, repitiendo luego la fase de carbonación ; separada y la fase de cloración hasta que se obtiene el contenido de hierro deseado. El hierro y otros contaminantes óxidos metálicos del mineral son convertidos en cloruros, los cuales son extraídos del reactor por destilación. En otras palabras, estas mejoras comprenden el poner en contacto repetidamente un lecho de mineral, calentado hasta una temperatura elevada, en un reactor de sólidos y gases con un ciclo de monóxido de carbono cloro que comprenden el poner en contacto el mineral con el monóxido de carbono de 5 a 30 minutos o más, poner luego en contacto el lecho de mineral reducido con cloro durante 5 a 30 minutos o más y re-

389850

22



- petir seguidamente el ciclo de monóxido de carbono cloro una pluralidad de veces hasta que el contenido de hierro de la mezcla de reacción desciende aproximadamente hasta 0,2% en peso o menos. Preferentemente, el ciclo de monóxido de carbono-cloro comprende el poner en contacto el mineral con monóxido de carbono durante al menos 20 minutos y con cloro durante 10 minutos. Generalmente se obtiene un producto que tiene el bajo contenido de hierro deseado, en cuatro ciclos de carbonilación-cloración.
- 5.
10. El reactor puede ser construido de cuarzo o un material cerámico tal como ladrillo refractario o similar. Este material de construcción debe ser capaz, preferentemente, de soportar el contacto con una mezcla que contiene cloro, tetracloruro de titanio, cloruros ferroso y férrico, monóxido de carbono y oxígeno a temperaturas que superan los 1200°C.
- 15.
20. El cloro y el monóxido de carbono, son introducidos en el reactor preferentemente, en un punto situado por debajo del lecho del mineral. El caudal de alimentación del suministro de cloro y monóxido de carbono en el reactor es mantenido de forma tal que el cloro y el monóxido de carbón sean consumidos dentro del lecho del mineral y se produzca una acción de fluidificación del lecho de mineral por estos gases, Según la profundidad del lecho de mineral, que es preferentemente de 3 a 150 cm y más preferible de 3 a 30 cm, los caudales del cloro y monóxido de carbono son, preferentemente, de 6 a 61 cm por segundo, y más preferible de 6 a 38 cm por segundo. El caudal de gases en el reactor es tal
- 25.

22 MAR

389850



- que produce un caudal superficial de gases calientes a través del reactor a temperaturas de reacción de casi 8 cm por segundo. Sin embargo, puede trabajarse con proporciones menores o más elevadas. El cloro y el monóxido de carbono pueden ser diluidos con gases tales como nitrógeno y monóxido de carbono. Cuando se emplea un diluyente, se utilizan los caudales anteriores.
- 5.
- El mineral puede ser puesto en contacto con monóxido de carbono (carbonilación) conveniente durante un periodo de tiempo de 1 a 20 minutos por ciclo, en las proporciones antes descritas. Similarmente, el cloro (cloración) se hace pasar a través del mineral durante un periodo de tiempo de 1 a 10 minutos.
- 10.
- Preferentemente, el mineral introducido dentro del reactor deberá tener un tamaño promedio correspondiente a malla de al menos -20 y preferentemente un 90% de malla de -75; sin embargo, puede emplearse un mineral que tenga un tamaño de partícula promedio mayor o menor.
- 15.
- El producto obtenido mediante el procedimiento de esta invención es esencialmente un dióxido de titanio libre de óxido de hierro y esencialmente puro. Por la expresión dióxido de titanio libre de óxido de hierro, esencialmente puro, se entiende un producto que contiene un 95% en peso o menos de óxido de hierro. Este producto puede contener pequeñas cantidades de óxidos metálicos clorables (generalmente menos de un 0,2% en peso y preferentemente un 0,1% o menos) siendo el resto silicatos no clorables o similares.
- 20.
- 25.

Con referencia a los dibujos:

389850



La figura es una vista esquemática del procedimiento.

En la figura, el mineral es introducido dentro del reactor -1- por medio de la admisión -2-. El mineral descansa en una placa perforada -3- o disco fritado (no representado) para formar un lecho de mineral -4-. La placa perforada tiene agujeros -5- los cuales tienen, preferentemente de 0,8 a 2,4 mm de diámetro. El reactor está compuesto por materiales resistentes a la corrosión tales como cuarzo, cerámica y similares, capaces de soportar el contacto con el cloro a temperaturas que exceden de los 1250°C. La reacción es realizada preferiblemente a temperaturas de 700-1150°C o más elevadas, y más preferentemente a 950-1050°C. La reacción de cloración puede ser realizada en cualquier contactor normal de sólidos y gases, preferentemente en una posición vertical. Los contenidos del reactor son agitados por los gases reaccionales introducidos en el fondo del reactor por medio del conducto de alimentación -6-.

Alternativamente, se admite monóxido de carbono de la conducción de suministro de gas por medio de la tubería de admisión -7-, a través de la válvula de tres pasos -8- y el cloro es admitido en la conducción de suministro de gas por medio de la tubería de admisión -9- a través de la citada válvula de tres pasos. Los productos gaseosos, que consisten en cloruros de hierro, otros cloruros metálicos, monóxido de carbono y otros gases diluyentes, son retirados del reactor por medio de la tubería de salida -14-. El producto sólido es transportado por la tubería lateral -10-

389850<sup>22</sup>



- hasta una tolva -11- donde se deja que se enfría el producto beneficiado -12-. La tolva es vaciada por medio de la válvula -13-. El producto puede ser transportado hasta un separador (no representado) para extraer el mineral clorado parcialmente que contiene más de un 0,5% en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , calculado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
5. Tal como se ha indicado previamente, con anterioridad a la invención, los procedimientos para el beneficio por cloración de minerales titaníferos no eran adecuados por cuanto se perdía una gran cantidad de los valores del titanio. En estos procedimientos anteriores, el mineral beneficiado era puesto en contacto con cloro durante un tiempo considerable para conseguir el nivel deseado de hierro y otros contaminantes metálicos. Las condiciones en estos procedimientos de la técnica producían considerable  $\text{TiO}_2$ , con el resultado de una pérdida de los valores del titanio. Al mismo tiempo se obtenía un producto de  $\text{TiO}_2$  relativamente más poroso, con una mayor cantidad de finos de  $\text{TiO}_2$ . Un producto que es poroso y contiene una mayor cantidad de finos de  $\text{TiO}_2$ . Un producto que es poroso y contiene una mayor cantidad de finos no es conveniente, ya que su empleo en el procedimiento de cloración para la producción de pigmentos de dióxido de titanio tiene por resultado la pérdida de valores de éste.
10. Se considera que el procedimiento reduce al mínimo la pérdida de los valores del titanio debido a que el mismo convierte los contaminantes de hierro en una forma más fácilmente clorable al poner en contacto el mineral titanífero
- 15.
- 20.
- 25.



389850

alternativamente con monóxido de carbono y luego con cloro y repitiendo el ciclo de monóxido de carbono y cloró.

Los siguientes ejemplos ilustran también la invención:

- 5. En un reactor que tiene un volúmen de cerca de 25 cm, calentado eléctricamente a 1000°C, se colocaron 20 g de mineral de ilmenita de Westralian Sands (una mina titanífera a cielo abierto de Australia Occidental). Este mineral fue sometido a cloración carbonilación intermitentemente, haciendo pasar alternativamente cloro y monóxido de carbono a través del mineral. Los cloruros de subproductos de hierro y otros cloruros metálicos fueron extraídos del reactor como vapor. Los ejemplos dados a continuación con números en aumento de ciclos de monóxido de carbono diluído con dióxido de carbono y cloro diluído con dióxido de carbono ilustran la progresión de la extracción de hierro conservando los valores del TiO<sub>2</sub>. Un ciclo consiste en hacer pasar a través del mineral monóxido de carbono diluído (30 mmols/min de CO + 30 mmols/min. de CO<sub>2</sub>) como fase reductora durante un periodo de 20 minutos y luego cloro diluído con dióxido de carbono (e0 mmols/min. de Cl<sub>2</sub> + 30 mmol/min de CO<sub>2</sub>) como fase de cloración durante un periodo de unos 20 minutos.

	Ciclos	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,g	TiO <sub>2</sub> ,g	%TiO <sub>2</sub>
25. Ejemplo 1	2	2,452	11,82	75,8
Ejemplo 2	3	1,225	11,73	84,4
Ejemplo 3	4	0,200	11,78	94,4
Ejemplo 4	12	0,028	11,66	96,9
Ejemplo 5	16	0,026	11,71	97,5



389850

Es fácilmente aparente que el número óptimo de ciclos de cloro-monóxido de carbono es de 3 a 20 y más preferentemente es de 3 a 12.

5. El procedimiento de esta invención puede ser empleado para minerales titaníferos obtenidos de otras fuentes.

10. El producto puede ser enfriado bajo condiciones reductoras. Por ejemplo, el producto puede ser enfriado bajo monóxido de carbono o metano hasta la temperatura donde el hierro residual es reducido a  $\text{FeO}$  o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnético, y convenientemente el enfriado es hasta temperatura ambiente. El producto de reacción enfriado de los ejemplos 1 y 2 puede ser hecho pasar a través de un separador magnético convencional para efectuar una separación de una primera fracción no magnética que contiene menos de un 0,5% de hierro
15. y una segunda fracción magnética. La fracción magnética puede ser reciclada en el procedimiento. La fracción no magnética es un producto de dióxido de titanio esencialmente puro. La fracción no magnética puede hacerse pasar a través
20. de un dispositivo de mesa de aire que hace pasar una corriente de aire a través de la misma para separar las partículas menos densas, del producto de dióxido de titanio esencialmente puro y más denso.

25. Alternativamente, el producto producido por el procedimiento de esta invención puede ser separado en una fracción de producto esencialmente puro y una fracción que contiene hierro por clasificación de densidad, sin enfriamiento bajo monóxido de carbono.

389850

22 M



El procedimiento de separación puede ser realizado con una fase de acción disolvente con agua que puede ser empleada convenientemente con minerales que contienen calcio. Cuando hay calcio presente en el mineral es convertido en cloruro de calcio el cual no se vaporiza ni es extraído a las temperaturas de reacción. La presencia de cloruro de calcio no es deseable por cuanto hace decrecer las propiedades de flujo del producto, especialmente en presencia de humedad atmosférica, debido a su naturaleza higroscópica. La fase de acción disolvente del agua consiste en poner en contacto la fracción de producto de dióxido de titanio esencialmente puro con agua, seguida del secado.

5.

10.

El producto producido por esta reacción es de color blando descolorido a amarillo pálido. Tiene un área de superficie de 0,1-0,5 m<sup>2</sup>/g y no absorbe H<sub>2</sub>O o una hidróxilos a su superficie de titanio.

15.

Tal como se ha indicado anteriormente, los productos de dióxido de titanio producidos por el procedimiento de la invención son útiles como intermediario para pigmentos de dióxido de titanio; puede ser empleado directamente como pigmento, y resulta también útil como un fundente soldadura y en este empleo es aplicado como un recubrimiento a las varillas de material de aportación.

20.

La antecedente descripción detallada ha sido proporcionada solo para efectos de claridad y no se han de interpretar de la misma limitaciones innecesarias. La invención no está limitada a los detalles exactos, mostrados y descritos, ya que a los técnicos en la materia se les podrán

25.



ocurrir modificaciones obvias.

- . -

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

5. 1. Procedimiento para el beneficio de minerales titaníferos, para producir dióxido de titanio esencialmente puro, caracterizado por el hecho de comprender el poner en contacto alternativamente en un reactor de sólidos y gases que contiene un lecho de mineral titanífero, a una temperatura elevada, con al menos un ciclo de monóxido de carbono-cloro, comprendiendo dicho ciclo el poner en contacto separadamente el mineral con el monóxido de carbono durante un corto periodo y luego con cloro durante un corto periodo de tiempo, mientras se extraen los cloruros de hierro y otros cloruros metálicos vaporizados.
10. 2. Procedimiento para el beneficio de minerales titaníferos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el cloro y el monóxido de carbono son introducidos separadamente dentro del reactor, en un punto situado debajo del lecho de mineral y con un caudal tal que dicho lecho es fluidificado, pero por debajo de la magnitud a que se produce el arrastre de las partículas beneficiadas.
15. 3. Procedimiento para el beneficio de minerales
- 20.

*S*



titaníferos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la temperatura dentro del reactor es de 700 a 1150°C.

5. 4. Procedimiento para el beneficio de minerales titaníferos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la temperatura dentro del reactor es de 950 a 1050°C.

10. 5. Procedimiento para el beneficio de minerales titaníferos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la profundidad del lecho de mineral es de 3 a 150 cm.

15. 6. Procedimiento para el beneficio de minerales titaníferos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la profundidad del lecho de mineral es de 3 a 30 cm.

7. Procedimiento para el beneficio de minerales titaníferos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el caudal de gas es de 6 a 6l cm por segundo.

20. 8. Procedimiento para el beneficio de minerales titaníferos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el caudal de gas es de 6 a 38 cm por segundo.

25. 9. Procedimiento para el beneficio de minerales titaníferos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el ciclo de carbonilación y cloración se repite de 3 a 12 veces.

10. Procedimiento para el beneficio de minera-



389850

les titaníferos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el ciclo de carbonilación y cloración se repite de 3 a 10 veces.

5. 11. Procedimiento para el beneficio de minerales titaníferos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el ciclo de carbonilación y cloración se repite de 3 a 6 veces.

10. 12. Procedimiento para el beneficio de minerales titaníferos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el mineral es puesto en contacto con un ciclo de monóxido de carbono-cloro que comprende hacer pasar el monóxido de carbono a través del mineral durante 30 minutos y el cloro durante 30 minutos.

15. 13. Procedimiento para el beneficio de minerales titaníferos.

La presente memoria descriptiva consta de trece hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 22 de marzo de 1971

WENDELL E. DUNN, INC.,

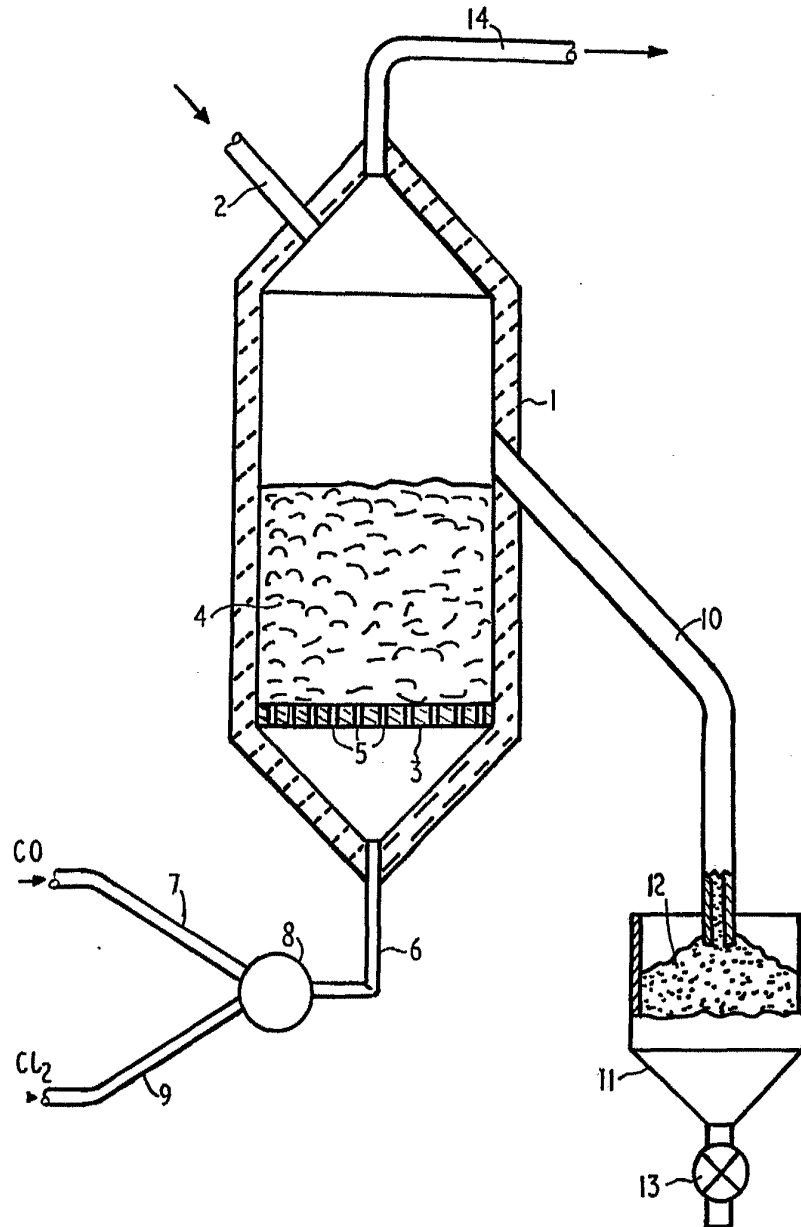
p.a.

I. PONTI  
P. P.

389850



112322/1



Barcelona, 22 de marzo de 1971

*I. PONTY*  
P. P.