

422479



P- 56.449

SINHA-1

CO1G; CO9C

MEMORIA DESCRIPTIVA

Para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH
ORGANIZATION y MURPHYORES INCORPORATED PTY.LTD.

entidades australianas

establecidas en Limestone Avenue, Campbell, en el territorio de la capital australiana y 127 Eagle Street, Brisbane, Queensland, respectivamente, ambas en Australia.

por: "UN PROCEDIMIENTO DE ENRIQUECIMIENTO DE LIMENITA"

(Clase Internacional CO1g, CO9c)



Este invento se refiere a la separación de hierro de ilmenita para preparar productos enriquecidos de alto contenido en dióxido de titanio adecuados para la fabricación de pigmentos y otros tratamientos; en particular, el invento pretende proporcionar un procedimiento de enriquecimiento de ilmenita más eficaz que permita que tenga lugar una rápida lixiviación con ácido clorhídrico.

La lixiviación con ácido clorhídrico del hierro de la ilmenita es bien conocida en la técnica y depende de la solubilidad diferencial del hierro y el titanio en este ácido. Tiene la importante ventaja de que el líquido de lixiviación de cloruro ferroso puede ser tratado por técnicas convencionales para producir óxido de hierro en calidad de subproducto y ácido clorhídrico para recirculación. Sin embargo, las cinéticas de las operaciones de lixiviación son inherentemente deficientes debido a que, a la presión atmosférica, la temperatura de lixiviación no puede ser elevada por encima de aproximadamente 110°C y son difíciles de obtener concentraciones de ácido superiores a aproximadamente el 20% debido a las características de ebullición constante de los sistemas ácido clorhídrico-agua. La lixiviación a alta presión ha sido propuesta para permitir que sean empleadas tem-



peraturas y concentración de ácido más elevadas, pero las técnicas son difíciles y costosas para ser llevadas a la práctica. Por otra parte, los periodos de lixiviación muy prolongados, necesarios para obtener
5 la extracción de hierro adecuada, en la práctica, también son costosos y tienden a conducir a pérdida de cantidades valiosas de titanio en el líquido de lixiviación.

Tal como se describe en la Patente Británica Nº 1.225.826 de las firmas solicitantes la necesidad de lixiviación a alta presión puede ser evitada por un tratamiento previo correcto de la ilmenita. Esencialmente dicho procedimiento implica la oxidación de la ilmenita natural de modo que sustancialmente la totalidad de las cantidades valiosas de hierro asociadas con el titanio contenido en ella sean
15 convertidas en estado férrico, seguido por la reducción de la ilmenita oxidada, de nuevo a la etapa en la que las cantidades valiosas de hierro están en estado ferroso. De este modo se produce una "ilmenita sintética" que tiene una microestructura modificada que mejora grandemente la reactividad del hierro con respecto al ácido clorhídrico.

Sin embargo, tanto si se emplea el procedimiento de tratamiento previo de la patente de las so-
25



licitantes antes citada como si no se emplea, aún es deseable, naturalmente, aumentar la eficacia de la lixiviación con ácido clorhídrico desde el punto de vista de: (a) tiempo de lixiviación a presiones del orden de la atmosférica y (b) pérdidas reducidas de cantidades valiosas de titanio. Actualmente, se ha hecho esto posible de acuerdo con el presente invento por el descubrimiento sorprendente de que la adición de uno o más cloruros solubles, seleccionados preferiblemente de los cloruros ferroso, magnésico, de manganeso, de níquel, de calcio y amonio, mejoran la velocidad de lixiviación y reducen las pérdidas de titanio.

Más particularmente, de acuerdo con un aspecto del presente invento, se crea un procedimiento de enriquecimiento de ilmenita caracterizado por la operación de lixiviar la ilmenita con una solución de ácido clorhídrico que contiene como mínimo 10% en peso de HCl y como mínimo 5% en peso de uno o más cloruros solubles.

Preferiblemente, la concentración de ion cloruro de dicha solución es de 18% a 25% pero la solución puede contener incluso cantidades mayores de dichos cloruros hasta el límite de solubilidad mutua de HCl y del cloruro añadido.

La forma preferida de ilmenita para empleo



en el procedimiento del invento es la que se obtiene por reducción de ilmenita previamente oxidada de modo que la mayor parte de las cantidades valiosas de hierro se encuentran presentes en estado ferroso. La
5 ilmenita puede ser oxidada previamente de modo deliberado de acuerdo con la Patente Británica Nº 1.225.826 de las firmas solicitantes o puede ser un material natural.

La ilmenita reducida puede contener sin des-
10 ventaja una cantidad sustancial de hierro férrico o metálico. Además de las cantidades deseadas de cloruro ferroso, el líquido de lixiviación puede contener sin desventaja una cantidad sustancial de cloruro férrico, y cuando se encuentra metal hierro libre
15 dicho cloruro férrico tendrá la ventaja de oxidar el metal a cloruro ferroso y por tanto llegar a reducirse a cloruro ferroso adicional.

Como el cloruro ferroso es el producto de reacción de la lixiviación de la ilmenita no era de
20 esperar, que la adición de tales concentraciones elevadas de este producto al líquido de lixiviación incrementara la velocidad a la cual el hierro se extrae de la ilmenita, pero como se muestra a continuación el efecto es sustancial y valioso. En contraste, la
25 práctica de la técnica anterior de emplear líquidos



de lavado que contienen compuestos ferrosos como re-
posición para las soluciones de lixiviación con áci-
do clorhídrico, descritos por ejemplo en la Publica-
ción de Patente Japonesa 47-42219 (Solicitud Nº 47-
5 33817) de Laporte Industries Limited (véase también
la solicitud de Patente Provisional de Reino Unido
Nº 6835/72) no proporciona las concentraciones rela-
tivamente altas de cloruro ferroso que se han encon-
trado tan beneficiosas en el procedimiento de este in-
10 vento. Aunque se prefiere el empleo de cloruro ferro-
so debido a que se encuentra ya presente en el siste-
ma y puede ser manejado por procedimientos de regene-
ración convencionales, pueden emplearse otros cloru-
ros solubles.

15 La presencia de cloruro férrico, como se ha
mencionado, no es perjudicial y puede ser útil en oxi-
dar el hierro metálico presente, reduciendo al míni-
mo por consiguiente las desventajas que podrían resul-
tar de la presencia de hierro metálico en la ilmenita
20 reducida y proporcionando in situ cloruro ferroso adi-
cional.

La concentración máxima a la cual los aditi-
vos de cloruro pueden incorporarse en el líquido de
lixiviación depende principalmente de la solubilidad
25 del ion cloruro a las temperaturas de trabajo y de



los otros componentes del líquido de lixiviación. En la práctica previa, la concentración de ion cloruro en el líquido de lixiviación ha estado limitada a aproximadamente 20%. Para los límites superiores de concentraciones en cloruro que pueden alcanzarse al llevar a la práctica el presente invento, se hace referencia a la bibliografía sobre la solubilidad de cloruros en soluciones de HCl para determinar los puntos de operación particulares. A este respecto los descubrimientos de F.A. Schimmel (American Chemical Society Journal Vol. 74 p. 689, 1952), serán de gran ayuda. También pueden utilizarse recopilaciones tales como la de Seidell, "Solubilities of Inorganic Compounds".

Al aplicar el presente invento, se ha encontrado que los problemas de solubilidad se evitan generalmente si el cloruro metálico adicional no se añade en cantidades suficientes para elevar la concentración de ion cloruro muy por encima del 40%. Sin embargo, pueden emplearse cantidades de hasta el límite de solubilidad a las temperaturas y presiones de operación apropiadas. Inversamente, se prefiere introducir más del 5% del cloruro aditivo con el fin de obtener una mejora significativa en la lixiviación. La adición de cantidades menores de 5% puede producir



una mejora ligera pero no el marcado aumento en las velocidades de lixiviación que se obtienen con concentraciones superiores.

5 Aunque pueden obtenerse mejoras significativas en la eficacia de lixiviación a las temperaturas de operación convenientemente empleadas en sistemas de presión atmosférica, la introducción de cloruro adicional cambia las características de punto de ebullición constante del líquido de lixiviación de modo
10 que pueden emplearse temperaturas algo mayores y puede obtenerse una mejora adicional en las velocidades de lixiviación. Se prefieren temperaturas de aproximadamente 100°C y 112°C, pero son posibles temperaturas de hasta 115°C con algunos sistemas y pueden preferirse
15 en circunstancias particulares. El presente invento no excluye el empleo de lixiviación a presión cuando ésta pueda ser empleada incluso a temperaturas más elevadas, con aumentos adicionales en la velocidad de lixiviación.

20 La práctica del presente invento también permite que sea reducida la concentración de ácido clorhídrico inicial desde el 20% empleada en la práctica previa hasta aproximadamente 15%, y al mismo tiempo aumentar marcadamente la velocidad de lixiviación
25 obtenida en la práctica previa.



Además, ha permitido el enriquecimiento eficaz de la ilmenita mineral previamente tratada de acuerdo con la patente Británica Nº 1.225.826 de las firmas solicitantes.

5 El aumento sorprendente en la velocidad de lixiviación obtenido por la adición de cloruro ferroso u otros cloruros al líquido de lixiviación parece ser debido en parte a un acomplejamiento aumentado de las cantidades valiosas de titanio, que por lo tanto
10 permiten al ácido, que ataca más fácilmente al componente de óxido ferroso de la estructura de ilmenita. Por consiguiente debe esperarse que al aumentar el contenido de cloruro del líquido de lixiviación aumente la pérdida de cantidades valiosas de titanio
15 en solución o por precipitación de finos que no puedan ser fácilmente recuperados. Sin embargo, en la práctica actual del invento se ha encontrado que los porcentajes de fino producidos en presencia de FeCl_2 a las concentraciones preferidas fueron menores que
20 las cantidades producidas por la lixiviación convencional.

El invento por consiguiente tiene la ventaja adicional y no esperada de reducir las pérdidas de titanio debidas a formación de finos.

25 Habiendo descrito el invento en términos ge-



nerales, se proporcionarán ahora más detalles en relación con cierto número de situaciones preferidas y ejemplos particulares. La siguiente descripción y los dibujos que se acompañan han de ser por consiguiente considerados a modo de ilustración y ejemplificación en lugar de ser considerados como una limitación.

Se hará referencia a los dibujos que se acompañan en los cuales la Figura 1 es una serie de curvas de lixiviación para la "ilmenita sintética" bajo las condiciones dadas en el Ejemplo 1. Las curvas A y B se refieren a ilmenita natural con 15% de HCl + 15% de FeCl₂ y con 20% de HCl, respectivamente, tal como se describe en el Ejemplo 2. En ordenadas se representa el % de hierro extraído y en abscisas el tiempo en horas.

En la figura 2

- A.- Ilmenita natural (mineral o de arena)
- B.- Oxidación
- C.- Hierro en estado férrico
- 20 D.- Reducción parcial o completa
- E.- La mayor parte del hierro en estado ferroso
- F.- Depósitos de lixiviación (El HCl que les llega está en solución)
- G.- Solución
- 25 H.- Tamices separadores



- I.- Secador
- J.- TiO_2 producido (enriquecido)
- K.- Procedimiento AMAN (Produce Fe_2O_3 en calidad de subproducto
- 5 L.- Absorbedor (le llega HCl gaseoso)
- M.- Absorbedor.

Ejemplo 1

En este ejemplo una ilmenita de arena de playa que contiene 23,1 en peso/peso de FeO , 16,4 en peso/peso de Fe_2O_3 y 54,2 en peso/peso de TiO_2 fue oxidada en un lecho fluido empleando aire como gas fluidizante a $900^{\circ}C$ durante 2 horas, hasta que la totalidad del hierro del mineral se encontraba en el estado férrico. El mineral oxidado fue luego desoxidado en lecho fluido haciendo pasar hidrógeno a $900^{\circ}C$ hasta que la mayor parte del hierro se encontraba presente en estado ferroso. El material se enfrió a temperatura ambiente en una atmósfera no oxidante y por análisis su contenido era el siguiente:

20 55,5% en peso/peso de TiO_2 40,7% en peso/peso de FeO .

Se lixiviaron muestras de 70 g de la "ilmenita sintética" así producida con diversas soluciones de lixiviación que se describen a continuación:

- (i) 301 g de HCl al 15% en peso/peso
- 25 (ii) 225 g de HCl al 20% en peso/peso



- (iii) 301 g de HCl al 15% en peso/peso y FeCl_2 al 15% en peso/peso
- (iv) 301 g de HCl al 15% en peso/peso y MnCl_2 al 15% en peso/peso
- 5 (v) 301 g de HCl al 15% en peso/peso y MgCl_2 al 15% en peso/peso
- (vi) 301 g de HCl al 15% en peso/peso y NiCl_2 al 15% en peso/peso

En cada caso la lixiviación se efectuó en un recipiente agitado a presión atmosférica y bajo condiciones de reflujo. Los porcentajes de hierro extraído con respecto al tiempo de lixiviación en cada caso están representados en la Figura 1.

Como puede verse de los resultados de la Figura 1 las velocidades de lixiviación se mejoran considerablemente con la adición de cloruro ferroso, magnésico, de manganeso y de níquel a las soluciones de ácido clorhídrico, dando el cloruro ferroso la mejor extracción de hierro en un periodo de 2 horas. Verdaderamente la extracción con una solución de HCl al 15% y FeCl_2 al 15% es a la vez más rápida y da la extracción mayor de hierro que la de HCl al 20%, ejemplos 1(iii) y 1(ii) respectivamente.

Además el porcentaje de finos producidos por la solución de lixiviación 1(iii) se encontró que era



3,5% en comparación con el 5,3% para la solución de lixiviación convencional 1(ii).

De la curva se deduce que para el HCl al 15% solo, que la extracción es extremadamente lenta e incompleta para tales concentraciones de ácido en ausencia de FeCl_2 en concentraciones comparativamente altas.

Ejemplo 2

Con el fin de ejemplificar el aumento en las velocidades de lixiviación producido por la adición de FeCl_2 , incluso en casos muy desfavorables, se lixivió ilmenita en arena de playa natural con análisis iguales a los del ejemplo 1.

La reacción se realizó a presión atmosférica y bajo condiciones de reflujo, y las cantidades y concentraciones fueron como para las soluciones de lixiviación 1(ii) y 1(iii).

La curva B, de la figura 1, muestra el progreso de la extracción de hierro con el tiempo empleando HCl al 20%, mientras que la curva A muestra el comportamiento de la extracción con HCl al 15% y FeCl_2 al 15%, aunque ambas velocidades de extracción son bajas, la de la solución que contiene HCl al 15% y FeCl_2 al 15% es claramente superior.



Ejemplo 3

Ilmenita mineral canadiense fue molida hasta un tamaño de 0,074-0,297 milímetros tamizada y separada electrostática y magnéticamente del cuarzo y otra ganga. Luego fue oxidada y reducida como en el ejemplo 1, y se lixiviaron dos porciones como sigue:

- (i) 65 g de la muestra con 264 g de HCl al 20% en peso/peso a una temperatura de reflujo de 109°C.
- (ii) 58 g de muestra con 276 g de HCl al 15% en peso/peso y FeCl₂ al 15% en peso/peso a una temperatura de reflujo de 111°C.

El grado de lixiviación frente al tiempo para estos dos casos se da en la Tabla 1.

TABLA 1

Tiempo, horas	<u>Lixiviación de ilmenita mineral</u>					
	0,5	1	1,5	2	2,5	3
	% de hierro lixiviado					
HCl al 20%	77,4		95,5		96,9	96,5
HCl al 15%, FeCl ₂ al 15%	83	95,4		96,7		99,0

La solución que contiene cloruro ferroso tiene la ventaja adicional de permitir una concentración de ácido inicial más baja y ello produce menor cantidad de finos, 2,2%, que la solución de lixiviación de



HCl al 20% convencional que dio 2,5% de finos.

Ejemplo 4

Para determinar un límite inferior en el cual la adición de cloruro ferroso fue significati-
5 vamente eficaz, se lixivió una muestra de 70 g de "ilmenita sintética" preparada como en el ejemplo 1 con una solución de 301 g de HCl al 15% en peso/peso y FeCl_2 al 5% en peso/peso, bajo condiciones de re-
flujo. La extracción de hierro, a 1,0 y 2,0 horas era
10 de 47 y 71% respectivamente.

En un experimento adicional en el cual la concentración de FeCl_2 se descendió hasta justamente por debajo del 5%, pero las otras condiciones eran
iguales, la velocidad de lixiviación fue solamente li-
15 geramente mejor que para el HCl al 15% solo, figura 1.

Así, el 5% de FeCl_2 representa el límite inferior al cual se obtiene un efecto útil, y han de preferirse concentraciones de FeCl_2 superiores.

Ejemplo 5

20 Para determinar el efecto de relación estequiométrica inicial de ácido:ilmenita se lixivió una muestra de 70 g de ilmenita sintética preparada como en el Ejemplo 1 bajo condiciones de reflujo con 241 g de HCl al 15% en peso/peso y FeCl_2 al 15% en peso/
25 peso, una relación de ácido:ilmenita de 1,2:1 en com-



paración con 1,5:1 en el ejemplo 1(iii). Las velocidades de extracción y el grado de extracción están dentro del intervalo del 2% de los obtenidos para el ejemplo 1(iii), mostrado en la Figura 1.

5 Ejemplo 6

Para aislar el efecto químico del cloruro añadido del efecto del aumento de temperatura, se hicieron reaccionar con soluciones de lixiviación que se especifican a continuación muestras de 70 g de ilmenita sintética preparada como en el Ejemplo 1.

- (i) 225 g de HCl al 20% en peso/peso
- (ii) 301 g de HCl al 15% en peso/peso y FeCl₂ al 15% en peso/peso.

En ambos casos la lixiviación se efectuó en un recipiente agitado mantenido a 103°C. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

Lixiviación con cloruro de ilmenita a 103°C

Tiempo, horas	0,5	1,0	2,0
Solución de lixiviación	% de hierro lixiviado		
HCl al 20%	35	61	82,5
HCl al 15%, FeCl ₂ al 15%	37	63	84



Bajo estas condiciones de temperatura fijas la velocidad de lixiviación con HCl al 15% y FeCl_2 al 15% era ligeramente mayor que la del HCl al 20% a pesar de la menor concentración de ácido.

5 Ejemplo 7

70 g de ilmenita sintética preparada como en el Ejemplo 1 fueron lixiviados a la temperatura de reflujo con 301 g de solución que contenía HCl al 15% en peso/peso y CaCl_2 al 15% en peso/peso. A tiempos de reacción de 0,5, 1,0 y 2,0 horas, la extracción de hierro de la ilmenita era 45,0, 66,0 y 85,0% respectivamente.

Ejemplo 8

70 g de ilmenita sintética preparada como en el Ejemplo 1 fueron lixiviados a la temperatura de reflujo con 301 g de una solución que contenía HCl al 15% en peso/peso y NH_4Cl al 15% en peso/peso. A tiempos de reacción de 0,5, 1,0 y 2,0 horas, la extracción de hierro de la ilmenita era 28,0, 54,7 y 77,2% respectivamente.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Australia, el 25 de Enero de 1973, bajo el N° PB 2035/73 y el 24 de Agosto de 1973, bajo el N° PB 4627/73, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

18 FEB 1976

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5
10
1^a.- Un procedimiento de enriquecimiento de ilmenita caracterizado por la operación de lixiviar la ilmenita con una solución de ácido clorhídrico que contiene al menos 10% en peso de HCl y al menos 5% en peso de uno o más cloruros solubles.

15
2^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, en donde el cloruro se selecciona de cloruro ferroso, cloruro de manganeso, cloruro de magnesio, cloruro de níquel, cloruro de calcio y cloruro amónico.

20
3^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1^a ó 2^a, en donde la concentración total de ion cloruro en la solución es de aproximadamente 18% a aproximadamente 25% en peso.

4^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la ilmenita se obtiene reduciendo una ilmenita previamente oxida-

13.2.76



da de modo que la mayor parte de las cantidades valiosas de hierro contenidas en ella se encuentren presentes en estado ferroso.

5 5^a.- Un procedimiento según la reivindicación 4^a, en donde la ilmenita previamente oxidada se produce por oxidación artificial de una ilmenita natural.

10 6^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, en donde: (a) se oxida la ilmenita para convertir sustancialmente la totalidad de las cantidades valiosas de hierro asociadas con titanio contenidas en ella al estado férrico; (b) se reduce la ilmenita oxidada para convertir dichas cantidades valiosas de hierro sustancialmente al estado ferroso; y (c) se lixivía el material reducido con una solución de ácido clorhídrico
15 que contiene al menos 10% en peso de HCl y al menos 5% en peso de uno o más cloruros seleccionados de cloruro ferroso, cloruro de manganeso, cloruro de magnesio, cloruro de níquel, cloruro de calcio y cloruro de amonio.

20 7^a.- Un procedimiento de enriquecimiento de ilmenita.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

78 FEB 1976

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

Madrid,

18 FEB. 1976

P.A.

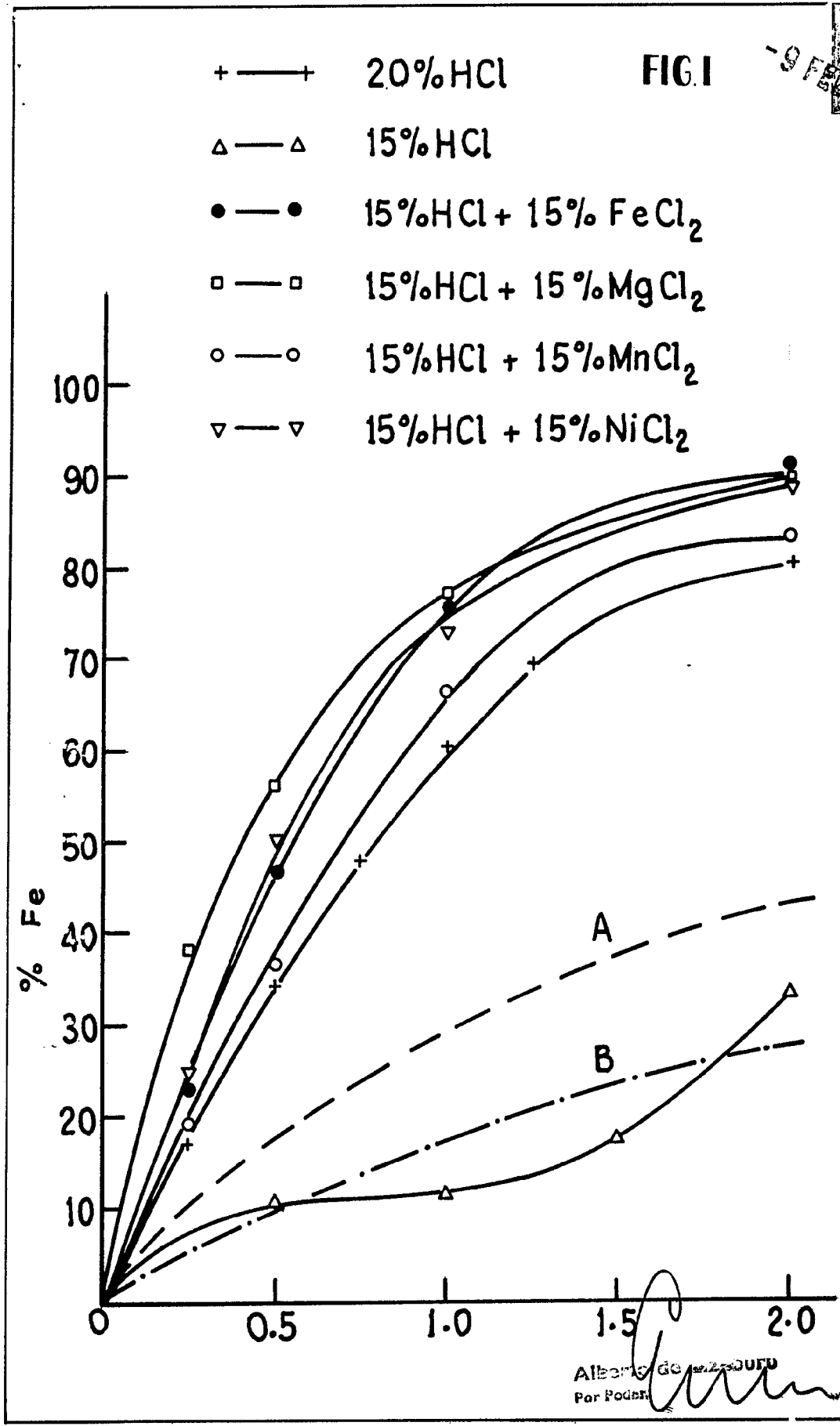
Alberto de Elizalde

por Poder



13.2.76-AVS.

0/1007



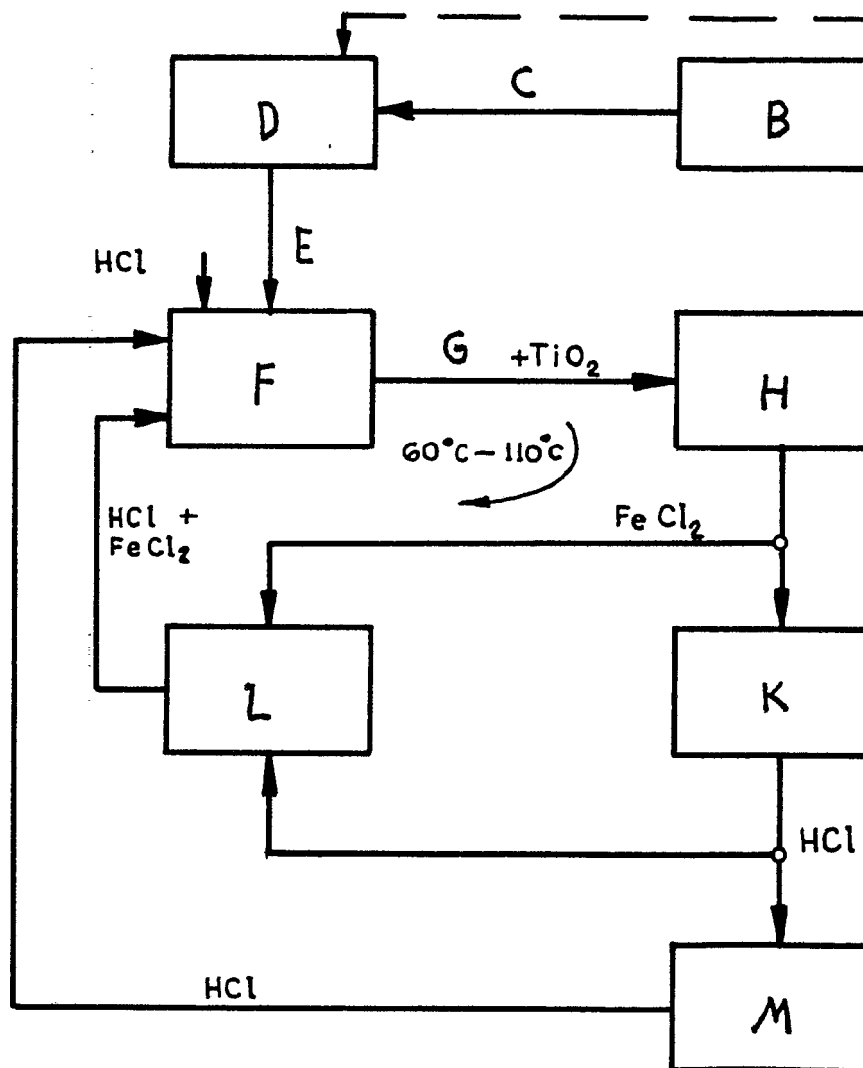
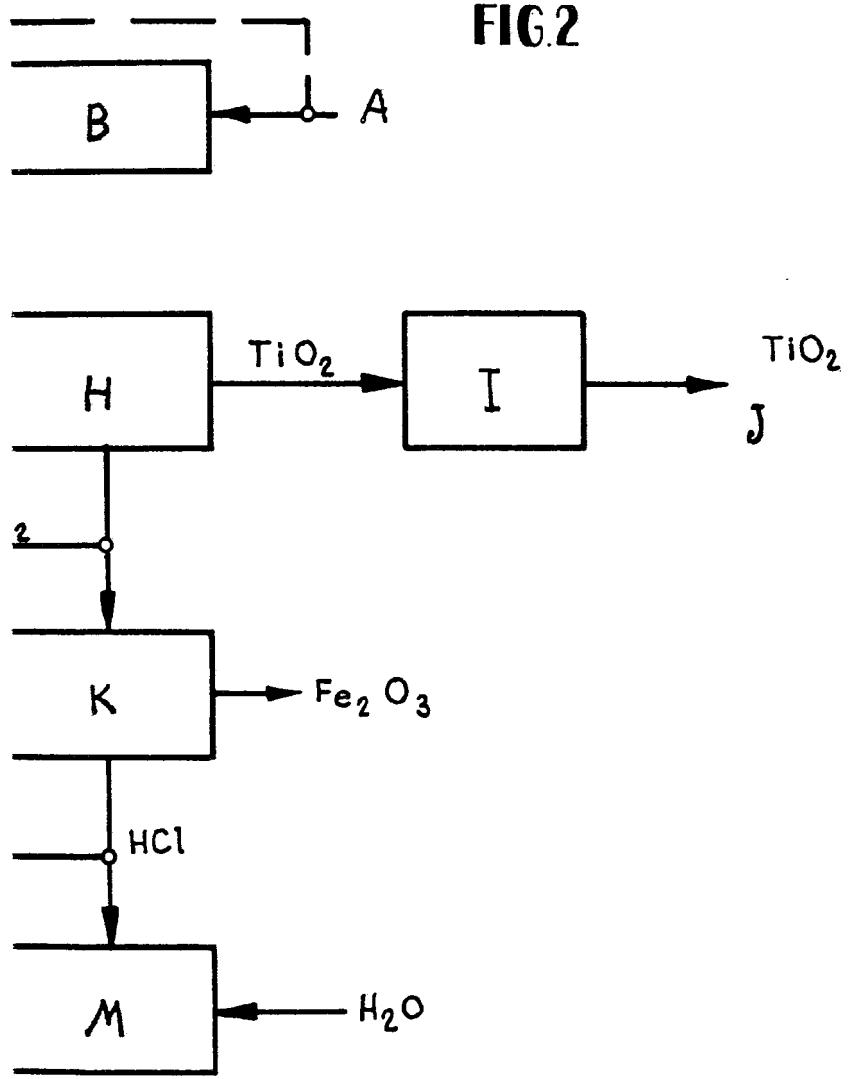




FIG.2



APR 1960
For use in
[Signature]