

S/Ref. AT:DH

N/Ref. O.G. 30.236.-mc.

PATENTE DE INVENCION

438782

A1 438782 770316 C22B 3/00

INCL. CLAS. C22B

14 MAR. 1977

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA EL BENEFICIO DE MENAS TITANIFERAS"

Solicitante: El Organismo politico y corporativo establecido de acuerdo con el Acta de la Universidad de Melbourne del Estado de Victoria: THE UNIVERSITY OF MELBOURNE, con domicilio en: Grattan Street, Parkville, VICTORIA (Australia).

Inventor: Robert Joseph William McLaughlin, neozalandés.

POOR
QUALITY

- Esta invención se relaciona con un procedimiento -- para el beneficio de menas y escorias titaníferas u otros materiales de producción artificial dotados de un contenido de titanio, que por simplificación se denominarán aquí menas, siendo particularmente adecuado para el beneficio de menas que incluyen titanio y hierro y, específicamente, con menas que contengan esos elementos, con el hierro principalmente en forma ferrosa, tales como las ilmenitas, que son nominalmente titanato ferroso (FeTiO_3), que si son puras, poseen un contenido teórico en dióxido de titanio (TiO_2) del 52,66%, pero que en la práctica pueden contener sensiblemente menos que esta proporción teórica, aunque también una proporción sustancialmente mayor que la teórica. Esta gama de contenidos, en su extremo inferior, refleja la presencia de otros elementos o, minerales dentro de la ilmenita y también diferentes estructuras cristalinas, por ejemplo titanomagnetita, pudiendo reflejar su extremo superior la meteorización de los óxidos de hierro de la mena o mezclas de constitutivos que posean un elevado contenido en óxido de titanio. Se comprenderá que, tal como se encuentran en la naturaleza, las ilmenitas pueden variar grandemente en su composición, siendo aplicable esta invención a las diversas formas de titanatos de hierro, así como a materiales artificiales dotados de un contenido en titanio.
5. do particularmente adecuado para el beneficio de menas que incluyen titanio y hierro y, específicamente, con menas que contengan esos elementos, con el hierro principalmente en forma ferrosa, tales como las ilmenitas, que son nominalmente titanato ferroso (FeTiO_3), que si son puras, poseen un contenido teórico en dióxido de titanio (TiO_2) del 52,66%, pero que en la práctica pueden contener sensiblemente menos que esta proporción teórica, aunque también una proporción sustancialmente mayor que la teórica. Esta gama de contenidos, en su extremo inferior, refleja la presencia de otros elementos o, minerales dentro de la ilmenita y también diferentes estructuras cristalinas, por ejemplo titanomagnetita, pudiendo reflejar su extremo superior la meteorización de los óxidos de hierro de la mena o mezclas de constitutivos que posean un elevado contenido en óxido de titanio. Se comprenderá que, tal como se encuentran en la naturaleza, las ilmenitas pueden variar grandemente en su composición, siendo aplicable esta invención a las diversas formas de titanatos de hierro, así como a materiales artificiales dotados de un contenido en titanio.
10. co en dióxido de titanio (TiO_2) del 52,66%, pero que en la práctica pueden contener sensiblemente menos que esta proporción teórica, aunque también una proporción sustancialmente mayor que la teórica. Esta gama de contenidos, en su extremo inferior, refleja la presencia de otros elementos o, minerales dentro de la ilmenita y también diferentes estructuras cristalinas, por ejemplo titanomagnetita, pudiendo reflejar su extremo superior la meteorización de los óxidos de hierro de la mena o mezclas de constitutivos que posean un elevado contenido en óxido de titanio. Se comprenderá que, tal como se encuentran en la naturaleza, las ilmenitas pueden variar grandemente en su composición, siendo aplicable esta invención a las diversas formas de titanatos de hierro, así como a materiales artificiales dotados de un contenido en titanio.
15. nas, por ejemplo titanomagnetita, pudiendo reflejar su extremo superior la meteorización de los óxidos de hierro de la mena o mezclas de constitutivos que posean un elevado contenido en óxido de titanio. Se comprenderá que, tal como se encuentran en la naturaleza, las ilmenitas pueden variar grandemente en su composición, siendo aplicable esta invención a las diversas formas de titanatos de hierro, así como a materiales artificiales dotados de un contenido en titanio.
20. en la naturaleza, las ilmenitas pueden variar grandemente en su composición, siendo aplicable esta invención a las diversas formas de titanatos de hierro, así como a materiales artificiales dotados de un contenido en titanio.

- Actualmente se está incrementando rápidamente en todo el mundo el uso de sales de titanio, específicamente el dióxido de titanio y el metal de titanio. Durante muchos años, el uso principal del titanio ha sido el del óxido del mismo como pigmento o en la industria del papel, pero más recientemente se ha extendido el uso del dióxido de titanio, por ejemplo en la industria del acero.
25. el mundo el uso de sales de titanio, específicamente el dióxido de titanio y el metal de titanio. Durante muchos años, el uso principal del titanio ha sido el del óxido del mismo como pigmento o en la industria del papel, pero más recientemente se ha extendido el uso del dióxido de titanio, por ejemplo en la industria del acero.
30. la industria del acero.

El titanio es un elemento relativamente común y la fuente principal del titanio comercial ha sido el rutilo, que contiene aproximadamente un 95% de dióxido de titanio, pero debido al incrementado uso, los depósitos disponibles de rutilo están resultando insuficientes y se están realizando intensos trabajos en la promoción de otras menas titaníferas. Muchos de los procedimientos anteriormente propuestos, tales como los expuestos en "A Review of Proposed Processes for Making Rutile Substitutes" ("Reseña de Procedimientos Propuestos para la Producción de Sustitutivos del Rutilo"), de John J. Henn y James A. Barclay, que fue publicada en 1970 por el Departamento del Interior de los Estados Unidos, y específicamente por la Oficina de Minas.

Este documento expone unos diez tipos principales y diferentes de procedimientos con subdivisiones, todos ellos con determinadas desventajas, en el sentido de que son de explotación relativamente costosa, y así el dióxido de titanio sólo puede obtenerse en forma relativamente costosa, porque los reactivos empleados son costosos o, más generalmente, porque las reacciones se efectúan a elevadas temperaturas, con frecuencia a elevadas presiones y a menudo también durante largos períodos.

Un objeto específico de la invención es el de proporcionar un método de beneficio de menas titaníferas cuyo procedimiento posea ventajas económicas respecto a los procedimientos anteriores, pues no son necesarias unas temperaturas y presiones elevadas y los reactivos empleados son económicos o bien pueden reciclarse.

En un aspecto de la invención, proporcionamos un procedimiento para el beneficio de menas titaníferas, tal como aquí se definen, que incluye el tratamiento de la mena, mezclada con iones fluoruros, con ácido clorhídrico.

Preferimos que la fuente del ion fluoruro sea de uno normalmente insoluble y que el ácido sea diluido, normalmente inferior al 25%.

5. Preferiblemente, el fluoruro será fluoruro cálcico natural. El material natural presenta evidentes ventajas económicas sobre un material artificial, cuando se halla disponible, pero la invención puede ser económicamente viable usando fluoruro comercialmente producido. La concentración del fluoruro relacionada con los valores de dióxido de titanio en la mena puede variar ampliamente, pero encontramos unos resultados muy satisfactorios entre el 13 y el 50% y preferiblemente entre el 20 y el 40%.

15. Creemos que el fluoruro actúa como agente activador que reacciona con la recubierta de dióxido de titanio producida -- sobre la superficie de la mena, para eliminar tal recubierta y asegurar que la reacción no sea retardada por ella al permanecer sobre la superficie.

20. Más particularmente, como la recubierta de dióxido de titanio se elimina de la superficie de la mena por el agente activador, hemos observado que no es necesario operar a elevadas presiones y temperaturas, como ocurre normalmente en un autoclave, sino que pueden obtenerse buenos resultados mediante operaciones a presión atmosférica y a temperaturas no superiores al punto de ebullición atmosférico del ácido. Sin embargo, hemos descubierto que la liberación continua de iones fluoruros impide la precipitación de valores de titanio, de manera que, incluso al punto de ebullición, hay relativamente poca precipitación, siempre que no haya agentes nucleadores presentes, por ejemplo óxidos férricos insolubles. Así, es posible realizar nuestro procedimiento dentro de una amplia gama de temperaturas, dependiendo
- 25.
- 30.

- las temperaturas seleccionadas del rendimiento en comparación con el costo de mantenimiento de las mismas. Tal como se describirá más adelante, puede emplearse, y preferiblemente se emplea, un procedimiento de recuperación de ácido clorhídrico en asociación con la invención y podemos usar ácido directamente de este procedimiento de recuperación, que puede encontrarse inicialmente a la temperatura de ebullición o próxima a ella.
5. Durante la reacción, puede ser deseable mantener esta temperatura o bien puede ser factible permitir que ésta descienda durante la digestión.
- 10.

- Hemos observado que si la ilmenita u otra mena de -- hierro titanífera natural tiene su hierro predominantemente en estado ferroso con algún hierro férrico principalmente en solución sólida, como ocurre frecuentemente, tal mena puede ser, bajo ciertas condiciones, soluble en ácidos, tales como el clorhídrico. Sin embargo, al continuar la digestión y diluirse el ácido por efecto de esta reacción, puede haber una hidrólisis del dióxido de titanio y, de esta manera, se forma una recubierta de óxido sobre la superficie de las partículas. Así, a menos que se use un considerable exceso de ácido para mantener la acidez del recipiente de reacción, cesará esta última. La literatura muestra que en la mayoría de los casos se emplea un exceso de ácido clorhídrico y, aún así, en muchos casos, para la obtención de buenos resultados la reacción ha de efectuarse a temperatura y presión elevadas.
- 15.
- 20.
- 25.

Hemos descubierto que puede incrementarse el ritmo de reacción con el uso del procedimiento de nuestra invención mediante una rápida agitación o trabajado, tal como molido.

- Una vez completada la digestión, y observamos que bajo la mayoría de las circunstancias resulta satisfactoria una
- 30.

digestión de una hora, puede clarificarse la solución por cualquier método ordinario, habiendo comprobado que la filtración, sedimentación o centrifugación resultan satisfactorias. La finalidad de la clarificación es la de separar material residual que no haya sido disuelto por el ácido, tal como un exceso de fluoruro cálcico, inclusiones de otros minerales en la mena y también minerales, que pueden incluir valores de titanio, que no sean reactivos bajo las condiciones señaladas.

5. Para precipitar los valores de titanio de la solución ácida que queda después de la sedimentación, podemos emplear uno de dos métodos. En el primero, se reduce el volumen del ácido, normalmente por ebullición del material o por secado mediante pulverización. El ácido liberado durante la evaporación puede ser recogido y, junto con el que queda después de la precipitación, puede regenerarse en una planta regeneradora de ácidos y, al mismo tiempo, el cloruro de hierro disuelto puede recuperarse de la planta en forma de óxido de hierro.

10. Como variante, puede formarse un núcleo de precipitación mediante la adición de parte del líquido a agua hirviente, pudiéndose añadir el resto del líquido de manera que precipiten los valores de titanio. Como otra variante, el nucleador puede añadirse a la solución principal para producir buenos resultados. El líquido filtrado puede pasar también a una planta de regeneración de ácido.

15. El precipitado obtenido contendrá más o menos óxido de hierro, dependiendo del grado de secado y del método de precipitación. La reducción del volumen de ácido ha de controlarse de manera que durante la precipitación sean separados los valores de titanio tan eficientemente como sea posible y, así, los cloruros de hierro no son hidrolizados y precipitados como óxidos

20.

25.

30.

de hierro. Es preferible retener los cloruros de hierro en solución para la recuperación de los valores de hierro, como se describirá más adelante. Si el filtrado es completamente secado, de hecho el conjunto del hierro y otros constitutivos serán precipitados entonces como una mezcla compleja, pero serán relativamente solubles en ácidos.

Hemos observado que cuando se usa el primer método -- de precipitación, hay un contenido de calcio relativamente elevado, pero un bajo contenido de hierro en el precipitado y, en el segundo método, hay un bajo contenido de calcio y un elevado contenido de hierro. El primer método da un producto que es adecuado para un ulterior tratamiento mediante una planta de sulfato y el segundo método es adecuado para un proceso con cloruro, que puede tolerar el hierro, pero muy poco calcio.

Cualquier óxido de hierro que haya precipitado puede ser disuelto con el uso de ácido clorhídrico de una concentración seleccionada de manera que el dióxido de titanio no sea disuelto con ningún gran exceso. Esta operación es bien conocida en la técnica. El ácido usado puede pasarse también a la planta de recuperación.

Si filtramos de nuevo este material, obtenemos un dióxido de titanio de alto grado y el filtrado es principalmente cloruro de hierro en ácido clorhídrico, con la presencia de un mínimo de valores de titanio, si se han seleccionado las condiciones óptimas.

El dióxido de titanio formado es satisfactorio para muchos usos y puede ser del grado de pigmento, pero si se requiere para una ulterior mejora, ésta puede realizarse, como se indica anteriormente, por métodos ordinarios de purificación de dióxido de titanio.

5. El filtrado que contiene al ácido y a la sal de hierro y cualquier otro ácido obtenido, se trata mediante un procedimiento de recuperación de ácido (Aman, Woodhall Duckham, Lurgi, etc.) para recuperar el ácido clorhídrico y el hierro, en forma de óxido de hierro.

10. El óxido férrico resultante del proceso de recuperación puede usarse como pigmento de alto grado o, si se requiere, como alimentación de alto grado para la producción de metal de hierro. Por ejemplo, el óxido es reducible a metal de hierro mediante una variedad de reductores, incluyendo gases, y el resultante material final puede ser un aglomerado de hierro puro que es utilizable en industrias.

15. Como variante, el filtrado seco podría tratarse con hidrógeno para una producción directa de metal de hierro y ácido clorhídrico.

Antes de considerar los resultados del uso de la invención sobre particulares materiales titaníferos bajo específicas condiciones, describiremos en general dos métodos de aplicación de la invención a operaciones a escala industrial.

20. La invención puede llevarse a cabo en un procedimiento por cargas y en él puede añadirse una alimentación titanífera, a la que nos hemos referido en general por ilmenita, a un digestor que puede ser un recipiente de reacción o dispositivo similar agitado o bien un tambor rotatorio.

25. La alimentación puede tratarse antes de la adición para separar partículas indeseadas, tales como de suciedad, de la superficie de los gránulos, o bien no tratarse, según sea la pureza de dicha alimentación y el grado del producto terminal requerido. Asimismo, si fuese necesario, la alimentación puede pasar a través de un proceso de kriteración antes de suministrarse al

30.

digestor, cuyo proceso de trituración puede ser en húmedo o en seco.

5. Si ha de efectuarse la trituración, preferimos usarla en seco, pues de esta manera la concentración de ácido en la digestión no resulta disminuida por la cantidad de agua que sería aportada con un proceso de trituración en húmedo.

10. Como empleamos ácido relativamente diluido del orden de punto de ebullición constante y normalmente no más del 25% de ácido y temperaturas no superiores al punto de ebullición atmosférico, como se describirá más adelante, los materiales de construcción del digestor no serán tan críticos como lo serían si hubiesen de emplearse ácidos más concentrados y temperaturas superiores.

15. Una forma preferida de construcción consiste en usar un revestimiento de un material plástico resistente, tal como politetrafluoroetileno u otro material plástico no reactivo. Como variante, resulta satisfactorio un revestimiento de caucho natural. Con la alimentación se añade al digestor fluoruro cálcico, que puede presentar la forma de roca natural, habiéndose observado que este material no tiene que ser finamente molido y que un tamaño de gránulo del orden de menos de 30 mallas es totalmente satisfactorio. El material puede ser de bajo grado y dar sin embargo unos resultados satisfactorios. Al digestor se añade ácido clorhídrico, que puede ser preferiblemente ácido relativamente diluido, es decir, de una concentración inferior al 25% (p/v). Prácticamente, la preferida concentración del ácido será del 20 al 25% y por conveniencia podemos usar ácido de punto de ebullición constante (20,2%), que es la concentración normalmente obtenida en las plantas convencionales de regeneración de ácidos, pero para la obtención de unos resultados per-
- 20.
- 25.
- 30.

- feccionados, puede ser deseable un ácido de una concentración del 25% aproximadamente. Podrían usarse concentraciones más elevadas, pero no creemos que fuesen tan económicamente deseables. Asimismo, el ácido de una planta de reconstitución puede estar aproximadamente al punto de ebullición. Para reducir al mínimo la energía requerida para mantener la temperatura necesaria, el ácido alimentado al digestor puede obtenerse directamente de una planta de regeneración de ácido y así éste puede estar inicialmente a la temperatura máxima requerida, siendo sólo necesario por consiguiente mantener la temperatura. Como el ácido tiende a enfriarse, puede tratarse para retener su temperatura o bien pueden obtenerse resultados satisfactorios con una reducción de la temperatura del mismo. Observamos que el ritmo de disolución de la ilmenita es mucho mayor que el que cabría esperar por simple uso del ácido y creemos que esto se debe principalmente a que los iones fluoruros del fluoruro cálcico tienden a formar complejo con los valores de titanio, de manera que éstos entran rápidamente en solución, dejando una superficie fresca para el ataque del ácido y a que una porción de tales iones puede volver a la solución para formar nuevamente complejo con otros iones de titanio.

- También hemos observado que, en tanto que un tratamiento normal de fluoruro cálcico con ácido clorhídrico diluido daría lugar a una disolución de dicho fluoruro, por ejemplo en una hora, de menos del 0,5%, la disolución de este material cuando está asociado a una mena, tal como queda definida, es muy superior.

- La disolución de la ilmenita bajo varias condiciones puede verse mediante un examen de la siguiente tabla. La ilmenita que era de Wharekawa, Península de Coromandel (Nueva Zelanda), presentaba el siguiente análisis:

FeO - 34,63 ; Fe₂O₃ - 13,6 ; TiO₂ - 46,51

Cr₂O₃ - 0,04 ; MnO - 1,18 ; MgO - 2,10

Al₂O₃ - 0,47 ; otros - 1,44

El peso de ilmenita y los volúmenes de ácido fueron constantes y hubo variaciones en la concentración del ácido y -- en la proporción de fluoruro cálcico añadido. En todos los casos, al calentamiento se dedicó un período de una hora.

TABLA I

10.	Nº	Peso tomado (g)	Volumen ClH (ml)	Concentración (%)	Adición	Disuelto (%)
	1	250	2500	20	-	19,7
	2	"	"	"	20 g Ca F ₂	40,0
	3	"	"	"	60 g " "	53,2
	4	"	"	"	60 g " "	46,8(75-85°C)
15.	5	"	"	25	60 g " "	79,6
	6	"	"	"	60 g " "	81,6 recién molido
	7	"	"	20	50 ml 40% HF	49,2

En todos los experimentos los materiales fueron agitados y, a excepción del experimento 4, las mezclas fueron hervidas (aproximadamente a 109°C). En el experimento 4, la temperatura se mantuvo -- aproximadamente a 75°C.

Puede verse por el Experimento 1 que si no se añade -- ningún fluoruro cálcico, el porcentaje disuelto es bajo. Al aumentar el contenido de fluoruro, el porcentaje disuelto se incrementa notablemente y al aumentar la concentración de ácido se produce -- un incremento en el porcentaje disuelto. En el Experimento 6, --- la ilmenita fue más finamente molida, lo cual también incrementa -- la disolución. En el experimento 7, hay una disolución relativa-- mente elevada, pero normalmente el uso de HF es indeseable, pues --

la mezcla FH/ClH es extremadamente corrosiva, ya que ---
los materiales de construcción del recipiente de reacción son
críticos y hemos comprobado que al no haber una adición con--
tínua de iones fluoruros al citado recipiente, la reacción am
5. nora su ritmo al cabo de cierto tiempo. Si se recupera FH del
proceso, tal como se describirá más adelante, puede ser facti-
ble reciclar el ácido.

La reacción puede tener lugar dentro de una amplia ga--
ma de temperaturas y la temperatura seleccionada dependerá del
10. costo de mantenimiento de la misma respecto al incrementado -
rendimiento. Seguidamente se expone una tabla que muestra por-
centajes de disolución.

TABLA II

Mercury Bay, Coromandel, fracción mínima magnética de
15. magnetismo 25 g < 325 ilmenita de malla/250 ml 25% H Cl/4,64 g
Ca F₂ (tierra gruesa) una hora a la temperatura indicada.

	<u>T°C.</u>	<u>% disuelto</u>
	55	30
	65	44,4
20.	75	62,0
	85	66,0
	95	74,4
	109 (Ebullición)	75,2

Hemos observado que en la parte superior de los ni--
25. veles de concentración de ácido y temperaturas hay sólo una
tendencia menor a la precipitación de los valores de titanio.
Anteriormente, tan pronto como se incrementaban las temperatu-
ras, tendía a producirse la precipitación.

Después de un período predeterminado, por ejemplo una
30. hora, se retira el licor del material de alimentación y de --

cualquier fluoruro cálcico restantes y se pasa a una planta de clarificación, que puede ser de forma convencional. Específicamente, la planta de clarificación puede ser en forma de tanques de sedimentación o bien puede consistir en un proceso de filtración, una centrifugadora u otro método. En esta planta de clarificación, todos los sólidos y lodos indeseados se retiran del licor y los sólidos mayores pueden ser devueltos para su ulterior digestión.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

El licor pasa luego a su hidrólisis. Esta puede efectuarse en una de dos maneras. En primer lugar, si la solución es concentrada, tal como por evaporación o secado mediante pulverización, se producirá una precipitación espontánea de los valores de titanio como mezcla de dióxido de titanio, oxi-fluoruro de titanio y oxi-hidroxi-fluoruros de titanio, que son no estequiométricos con la proporción de los diversos constitutivos, según las condiciones de precipitación. En estado seco o próximo a él, la adición de agua hará que la porción mayor del titanio y el fluoruro precipite, mientras el hierro y otros constitutivos permanecen solubles. Como variante, una pequeña parte de la mezcla puede añadirse a agua hirviente, en cuyo momento empieza a aparecer un precipitado y si luego se añade el resto del licor, el precipitado inicial actúa como núcleo, consiguiéndose una precipitación adicional. Según otra variante, puede añadirse un nucleador a la masa de la solución. Cuando se ha completado la precipitación, puede retirarse el precipitado del licor madre mediante filtración o centrifugación y pasarse el licor a su regeneración.

TABLA III

Un análisis de precipitados típicos es el siguiente:

<u>Método</u>	<u>% CaO</u>	<u>% Mg</u>	<u>% Fe₂O₃[*]</u>	<u>% F</u>	<u>% pérdida ignición</u>
Evaporación	1,4	0,3	0,16	12,3	18,6
5. Nucleador agua hirviente	0,02	0,0	1,31	6,2	12,8

^{*}determinado como hierro férrico.

El método de evaporación proporciona un porcentaje de CaO y MgO sustancialmente superior a los del método de nucleación con agua hirviente, pero sustancialmente menos Fe₂O₃. El producto del método de evaporación es adecuado como alimentación para el tratamiento de sulfatos y el nucleador de agua hirviente para procesos de producción de pigmentos de dióxido de titanio con cloruros. La tabla muestra también una variación en la pérdida por ignición. La cifra indicada de pérdida por ignición no es simplemente equivalente a la pérdida de agua y flúor, pues los iones fluoruros son sustituidos por oxígeno y, como un átomo de oxígeno sustituye a dos iones fluoruros, hay aproximadamente el doble de flúor liberado respecto a lo indicado por la porción de la pérdida por ignición debida al flúor.

20. La masa del filtro puede tratarse ulteriormente, como se describirá más adelante.

Hemos observado que el precipitado formado por el procedimiento de la invención es relativamente fácil de filtrar, pues tiende a coagularse. La filtración de TiO₂ precipitado de soluciones de ácido clorhídrico ha sido normalmente muy difícil, pues el precipitado es muy fino.

25. Hemos observado que si la concentración de fluoruros es inferior al 13% de los valores de dióxido de titanio, la filtración del precipitado es muy difícil y existen muchas probabilidades de decoloración del precipitado, por ejemplo, por el hierro.

30.

Hemos observado también que la presencia del fluoruro en la solución cuando se está precipitando los valores de -- dióxido de titanio acompleja efectivamente los valores de -- hierro férrico, lo que causa un gran incremento en la blancura del precipitado, debido a la no absorción del hierro férrico. Las constantes de estabilidad de los fluoruros de Fe^{3+} son mucho mayores que para el Fe^{2+} .

5. Como variante, el hierro férrico puede ser reducido - por métodos conocidos. En este caso, la mayor parte del fluoruro es retirada desde la solución al precipitado, que es -- una mezcla de los diversos compuestos y puede ser no estequiométrico.

10. También hemos apreciado que la adición de acomplejadores de hierro a la solución antes de la precipitación produce unos excelentes resultados y una fácil filtrabilidad. Los acomplejadores incluyen el ácido oxálico y oxalatos que forman efectivamente complejo con el hierro férrico. También pueden emplearse otros acomplejadores.

15. El material sólido que queda después de la primera digestión puede pasarse a un segundo digestor que, si es necesario, puede funcionar bajo condiciones más severas que el primero; específicamente, el ácido puede ser más concentrado, si bien todavía por debajo del 25%, y la temperatura puede mantenerse próxima al punto de ebullición. También puede incrementarse la

20. agitación si fuese necesario. Puede convenir que el segundo digestor funcione bajo condiciones similares a las del primero, pues el ácido será inicialmente de mayor concentración que cerca del final del anterior proceso de digestión, pudiéndose disolver así un gran porcentaje de la restante ilmenita.

25. Puede que económicamente no interese efectuar el segun-

do proceso de digestión durante un período mayor de tiempo que el primero, ni siquiera que tenga lugar la segunda digestión, pues los materiales intratables pueden considerarse útiles para su empleo en plantas de acero en las que son muy adecuados para facilitar la formación de escoria y la separación de elementos nocivos, tales como el nitrógeno.

5.

Como variante, y tal como se describirá más adelante, este material puede sinterizarse en bolas para su uso como medio triturador.

10.

Si se desea, el material de alimentación puede pasarse a través de un proceso de separación magnética antes de suministrarse inicialmente a un digestor, pues hemos comprobado que, bajo ciertas condiciones, en algunos minerales los gránulos no tratables parecen ser más magnéticos que los gránulos que pueden disolverse fácilmente, por lo que pueden separarse y venderse o usarse en su condición inicial sin ocupar espacio en el digestor.

15.

20.

Si se emplea un digestor cilíndrico, hemos comprobado que es muy deseable facilitar la digestión mediante el uso de una filtración, o más particularmente un trabajado de las superficies de los gránulos, para ayudar a la presentación de superficies frescas al ácido. Como el tambor estará normalmente revestido, según se ha descrito anteriormente, la operación principal de trituración tendería a producirse entre las bolas trituradoras en lugar de entre las citadas bolas y la pared. Es bien sabido en las técnicas de trituración que tiene lugar cierto grado

25.

30.

de fricción de los medios trituradores y, aunque sería posible usar, por ejemplo, bolas de acero, el material extraído de las bolas reacciona con el ácido y por consiguiente la cantidad de cloruro disponible para la disolución de los valores de titanio quedaría reducida. Análogamente, han de seleccionarse bolas que

no añadan color al material objeto de trituración y que no inhiban ninguna de las otras reacciones del proceso.

Puede ser factible usar bolas de cerámica o, tal como anteriormente se indica, podrían sinterizarse algunos de los minerales titaníferos más intratables para formar bolas. Observamos que este material sinteriza fácilmente a unos 1300°C y, naturalmente, cualquier desgaste por fricción de estas bolas tenderá a incrementar el rendimiento general de la planta en lugar de disminuirlo, como ocurriría en otro caso.

10. La masa o pasta del filtro o centrifugadora, que consta principalmente de titanio, oxígeno y flúor, puede tratarse ulteriormente y, en una forma de tratamiento, preferimos lavar este material a temperaturas relativamente elevadas con ácido clorhídrico, cuyo lavado separará gran parte del hierro todavía presente y otras impurezas, pero el producto requerido no se disolverá, siempre que se controle la concentración de ácido. Sin embargo, el precipitado es extremadamente reactivo y puede disolverse fácilmente en ácidos. También reaccionará con gases, tales como cloro, a temperaturas relativamente bajas, en comparación con el rutilo mineral o sustitutivos del rutilo producidos por otros procedimientos de mejora que operan a elevadas temperaturas y con frecuencia a presiones superiores a la atmosférica. Para obtener dióxido de titanio relativamente puro y hasta del grado de pigmento, el material que queda después del lavado puede pasar a través de otro tratamiento que incluye la separación de los iones fluoruros y la recuperación del ácido. Estas operaciones se describirán con mayor detalle más adelante.

La invención es también aplicable a un procedimiento continuo y seguidamente se describirá una forma particular del mismo.

30.

- Se comprenderá que las operaciones efectivas y las posibles operaciones variantes son de hecho iguales a las anteriormente descritas en relación con el procedimiento por cargas, aunque, como describiremos más adelante, puede haber una
5. mayor disolución de la alimentación en un solo digestor respecto a lo económicamente factible en un procedimiento por cargas, siendo por consiguiente menos probable que sea necesario el uso de un segundo digestor, aunque si se precisa podemos emplearlo.
10. Las operaciones preparatorias, que pueden incluir una trituración en seco, una limpieza superficial y una separación magnética de particulares porciones de la alimentación, pueden ser idénticas a las descritas en relación con el procedimiento por cargas.
15. El digestor usado en un procedimiento continuo es del tipo de tambor rotatorio, pero con el proceso continuo el material puede ser suplementado tras su disolución mediante la adición de otro material por un extremo del tambor, pudiendo haber una adición continua de ácido, cuyo ácido puede agregarse por el mismo extremo del tambor que el material de alimentación, pero
20. preferimos añadir el ácido por el otro extremo, pues de esta manera en su período más concentrado el ácido actúa sobre la parte más intratable de la alimentación, pudiéndose obtener así una mayor disolución. En cualquier caso, el hecho de que
25. se esté añadiendo continuamente nuevo ácido en el proceso continuo evita la dificultad del proceso por cargas de que disminuya con el tiempo la concentración de ácido. Por esta razón, puede no ser necesario el uso de un segundo digestor. Existe una ventaja en el uso del segundo digestor, consistente en que
30. puede mejorarse la eficiencia mediante separación de material del primer digestor, paso del mismo a través de un proceso de

- separación, en virtud del cual se separan los lodos del material más basto, y el ulterior paso de este material más basto a un segundo digester. Como variante, el material separado podría devolverse a la entrada del primer digester, preferiblemente después de un conocido tratamiento para separar impurezas silíceas o similares.
- 5.

- También preferimos usar en el tambor un medio triturador para formar continuamente nuevas superficies sobre la alimentación, cuyo medio triturador puede ser similar al descrito en el procedimiento por cargas, es decir, puede consistir en bol las metálicas, aunque ello es indeseable por tender a afectar al uso eficiente del ácido presente. Preferiblemente, las bolas pueden ser de un material que no sea disuelto por el ácido clorhídrico a las temperaturas del proceso, o bien pueden ser bolas construídas por sinterización de material similar a la alimentación. Posiblemente, podrían ser materiales intratables separados del resto de la alimentación durante una operación de separación magnética al comienzo del proceso, pero podrían emplearse otros materiales.
- 10.
- 15.

- El ácido que pasa desde el digester pasa todavía a través de una operación de filtración o sedimentación para permitir la separación de ellos de lodos y otras impurezas sólidas. Las impurezas sólidas separadas, consistentes en material no reactivo, puede reciclarse al digester si se desea, pero preferiblemente son recogidas para un diferente tratamiento o, según sea su elemento constitutivo, pueden venderse para su empleo -- por ejemplo, en la industria del acero. Análogamente, la pequeña cantidad de material fino producida posee un elevado contenido de titanio, que también puede utilizarse.
- 20.
- 25.

- Después de su clarificación, el ácido, que contiene tetracloruro de titanio, cloruros de hierro, calcio, fluoruro
- 30.

y otros materiales disueltos, puede hidrolizarse continuamente añadiéndolo a un baño en el que ha comenzado ya la precipitación, pues la presencia de dióxido de titanio recién precipitado o, más exactamente, de sales complejas que incluyen oxi-hidroxifluoruro de titanio, facilita la precipitación, de manera que el titanio y la mayor parte de los valores de flúor son continuamente precipitados.

El material precipitado puede retirarse del tanque de precipitación a medida que se sedimenta en el mismo, y el ácido que tiene entonces cloruros de hierro como fase principal en solución, puede retirarse para su continuo suministro a una planta de recuperación de ácido, tal como se describirá más adelante. El ácido de esta planta puede devolverse al digestor, también de manera continua, con lo que pueden reducirse al mínimo las necesidades de calor del digestor, pues el ácido procedente de la planta de regeneración puede estar aproximadamente al punto de ebullición.

En lugar de precipitar una mezcla de dióxido de titanio, oxi-fluoruro de titanio y oxi-hidroxi-fluoruro de titanio mediante alimentación continua a una zona en la que se ha producido ya precipitación, sería igualmente posible efectuar la precipitación mediante un secado parcial del ácido, en cuyo momento se producirá una precipitación espontánea, retirándose por este método un elevado porcentaje del fluoruro de la solución, lo que reduce el potencial de corrosión en la planta de recuperación de ácido.

Como se describe en la versión del proceso por cargas, el producto precipitado puede tratarse, si es necesario, con ácido, para efectuar la disolución de cualquier óxido de hierro presente. Cada tratamiento ha de efectuarse bajo condiciones que sean suficientes para no disolver ninguna parte sustancial de las sales de titanio en el precipitado.

En la descripción de los procesos por cargas y continuo, se ha hecho referencia al subsiguiente tratamiento del ácido usado en los digestores y también de cualquier ácido usado en el precipitado para disolver cualesquiera sales de hierro presentes en el mismo.

5.

Estos ácidos son preferiblemente pasados a una planta de recuperación de ácido Lurgi u otra, cuyas plantas son -- bien conocidas en la industria.

Las plantas producen convencionalmente ácidos de punto de ebullición constante, es decir, ácidos que tienen una concentración del 20% aproximadamente, pero que pueden emplearse para producir económicamente, ácidos dotados de concentraciones ligeramente superiores a ésta, por ejemplo del orden del 25%. Estos son naturalmente ácidos clorhídricos diluidos.

10.

El proceso Lurgi usa un lecho fluidificado y cualesquiera cloruros de hierro que se encuentran en el ácido cuando éste entra en la planta, precipitan sobre el citado lecho como óxido férrico puro, que puede recuperarse y utilizarse como alimentación de alta calidad para varias aplicaciones --

15.

o bien emplearse como pigmento. El ácido obtenido de la planta de recuperación, que está aproximadamente a 109°C o algo menos, si la concentración es superior a la de una mezcla -- de punto de ebullición constante, puede devolverse directamente a los digestores para reducir al mínimo las necesida--

20.

des de calor en estos últimos. Asimismo, las plantas Lurgi - pueden disponerse para emplear calor residual para evaporar parte del agua del ácido que se suministra a la planta, pudiéndose usar también esta facilidad para reducir el volumen del ácido que contiene el titanio, hierro y otros valores, si el titanio ha de ser precipitado por el método de -

25.

evaporación.

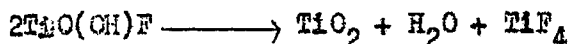
30.

Si el ácido que se suministra a la planta contiene -- fluoruro, es posible que haya inicialmente complejos de FeCl_2 , FeCl_3 , FeF_2 y FeF_3 , así como otras posibilidades.

5. Sin embargo, las diferencias de volatilidad de los cloruros de hierro frente a los fluoruros de hierro pueden usarse como método de separación, de manera que se suministre principalmente cloruro a la planta de regeneración de ácido. Sin embargo, con una adecuada modificación, un pequeño conjunto de fluoruro puede no causar ninguna perturbación del proceso, con grandes ventajas para la capacidad de disolución de un ácido cloro/fluoro regenerado. Como variante, para separar iones fluoruros, podría ser necesario tratar el material con una solución de una sal de calcio u otros iones que den un fluoruro insoluble.

15. Asimismo, en relación con cada uno de los procesos, indicábamos que el precipitado era básicamente, no una simple mezcla de dióxido de titanio y tetrafluoruro de titanio, sino que mediante análisis de difracción de rayos X y los espectros infrarrojos del precipitado, parece que entre los componentes principales está el oxi-hidroxi-fluoruro de titanio ($\text{TiO}(\text{OH})\text{F}$). Este compuesto puede ser no estequiométrico por absorción de un exceso de TiF_4 , entre otros materiales. Hay dos maneras de separación del flúor del precipitado.

25. En la primera de ellas, la disolución es simplemente por calor y la ecuación para el resultado final, cuando se efectúa un calentamiento a 800°C , es la siguiente:



30. El tetrafluoruro de titanio se condensa a una temperatura relativamente baja, de manera que si los gases desprendidos son pasados sobre una superficie relativamente fría, puede re-

cogerse al tetrafluoruro de titanio. Este puede volverse a tratar para proporcionar dióxido de titanio, otras sales de titanio o incluso metal de titanio. También podría servir de método conveniente de transporte de flúor para dar, por hidrólisis, ácido fluorhídrico de elevada pureza.

5.

La reacción es de hecho una reacción en dos etapas, en la primera de las cuales, que tiene lugar aproximadamente a 450°C, el oxi-hidroxi-fluoruro de titanio se disocia en dióxido de titanio, oxi-fluoruro de titanio y agua y, a una temperatura superior, todo oxi-fluoruro de titanio se disocia en dióxido de titanio y tetrafluoruro de titanio.

10.

La segunda manera de separar el flúor del oxi-hidroxi-fluoruro de titanio consiste en tratar éste con vapor de agua posiblemente a unos 500°C. Cuando se efectúa esta reacción, el resultado final es dióxido de titanio y fluoruro de hidrógeno.

15.

Según sea la cantidad de vapor de agua usada, sería posible obtener un dióxido de titanio que posea todavía pequeñas impurezas de fluoruros y fluoruro de hidrógeno anhidro, - que de por sí es una mercancía muy fácilmente comercializable.

20.

Como variante, incluso es valioso el fluoruro de hidrógeno -- acuoso.

La invención ha dado buenos resultados para ilmenitas de Australia, Nueva Zelanda y Noruega, La Tabla IV muestra resultados de disolución con y sin el uso de fluoruro sobre tres diferentes ilmenitas noruegas y dos australianas, habiéndose efectuado todos los ensayos durante el mismo tiempo (1 hora), a la misma temperatura (109°C) y sobre material molido.

25.

30.

TABLA IV

	<u>Localidad</u>	<u>Concentración</u>	<u>% fluorita</u>	<u>% disuelto</u>
	Arendal, Noruega	25% ácido	18,56	65,6
	" "	" "	0	26,8
	Kragero, Noruega	25% ácido	18,56	60,8
5.	" "	" "	0	25,6
	Egersund, Noruega	25% ácido	18,56	70,8
	" "	" "	0	36,4
	Bunbury, Australia	25% ácido	18,56	58,0
	" "	" "	0	18,9
10.	Jurien Bay "	25% ácido	18,56	33,2
	" " "	" "	0	16,0

Se ha llevado a cabo otro conjunto de ensayos sobre ilmenita de Nueva Zelanda, de Mercury Bay, que ilustra varias aplicaciones de la invención, habiendo sido en cada caso el peso de la ilmenita usada de 25 gramos y la cantidad de ácido de 250 ml. Los resultados de estos experimentos se exponen a continuación en la Tabla V.

20.

25.

30.

T A B L A V

Concentración %	CaF ₂ g	HF (40%)	Otros	Tiempo	Temp. Cº	% disuelto	% F en TiO ₂
25	6	-	-	1 hr.	B.P. (109)	81,6	11,2
20	6	-	-	"	"	63,2	12,4
25	6	-	oxalico	"	"	80,0	7,1
25	2	-	-	"	"	71,2	6,1 (6)
"	4	-	-	"	"	76,8	7,1
"	8	-	-	"	"	81,2	12,9
"	1	-	-	"	"	67,2	3,9
"	1	-	-	"	75-85	51,2	5,6
"	2	-	-	"	"	57,2	
"	2,5	-	-	"	85	62,4	
"	6	-	-	"	B.P.	81,6	
"	6	-	-	"	75-85	59,6	
"	6	-	4 g SiO ₂	"	B.P.	83,2	Suponiendo SiO ₂ en prec.
"	6	-	"	"	75-85	54,4	
"	4	-	-	"	"	54,8	
"	8	-	-	"	"	68,8	
"	4	-	-	2 hr.	"	62,4	
"	-	5	-	1 hr.	B.P.	82,4	
"	-	5	-	"	80-85	62,8	
"	-	10	-	"	B.P.	89,2	
"	-	10	-	½ hr.	B.P.	82,8	
"	-	10	-	1 hr.	80-85	69,2	
"	-	15	-	"	B.P.	92,4	

T A B L A V (Continuación)

Concentración %	CaF ₂ g	HF (40%)	Otros	Tiempo	Tem. C°	% disuelto	% F en TiO ₂
25	-	15	-	1 hr.	80-85	76,8	
"	6	-	-	2 hrs.	B.P.	81,2	
"	6	-	-	"	80-85	68,8	
* 20	6	-	-	"	B.P.	72,0	
* 20	6	-	-	"	85-90	55,2	
25	-	10	-	"	85 ^a	80,8	
* 20	-	10	-	"	85 ^a	64,4	

* Volumen similar de CLH que para una concentración del 25%.
pero adición de más agua para dar un 20% de ácido.

Aunque hemos expuesto procesos por cargas y continuos y hemos sugerido que puede emplearse la trituración en el material antes de suministrarse a los digestores, y asimismo que podría separarse la suciedad de las superficies de los minerales,

5. se comprenderá que pueden usarse otros procesos de tratamiento preliminares, según sea la forma particular de la ilmenita.

Por ejemplo, si el hierro de la ilmenita presenta principalmente la forma férrica, puede ser deseable reducirlo a la forma ferrosa para hacerlo más susceptible de ataque por el ácido clorhídrico. Esta reducción puede efectuarse antes de pasarse la alimentación al digestor, mediante uso de procesos conocidos, o bien podrían añadirse reductores al digestor junto con la alimentación y fluorita, siendo por ejemplo tales reductores el ácido oxálico y oxalatos. Dichas adiciones han de considerarse como parte de la presente invención.

10.

15.

Asimismo, si se sabe que la particular ilmenita contiene inclusiones extremadamente intratables, puede ser deseable pasarla a través de un proceso de separación magnética antes de llevar el material al digestor. Hemos observado que el material intratable puede ser a veces más magnético que el resto, pudiéndose separar un gran porcentaje del material de esta manera, para ciertas ilmenitas.

20.

Aunque hemos descrito nuestra invención sobre la base de trabajar a presión atmosférica, puede haber ocasiones en las que se obtengan resultados beneficiosos si se aplica cierto grado de presión al recipiente de reacción. Nosotros preferimos reducir al mínimo tal presión pues económicamente es indeseable usar recipientes a presión.

25.

Además, tal como queda dicho en el preámbulo, aunque se ha insistido en el trabajo experimental sobre la ilmenita y

30.

minerales naturales análogos, la invención es aplicable a una variedad de materiales artificialmente producidos, tales como escorias.

N O T A

5. La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO PARA EL BENEFICIO DE MENAS TITANIFERAS", con Prioridad de la Solicitud de Patente en Australia PB 7920 presentada el 21 de junio de 1974, según las características esenciales de las siguientes:
- 10.

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 1ª.- Procedimiento para el beneficio de menas titaníferas, tal como aquí se definen, que incluye el mezclado de la mena con iones fluoruros, hallándose comprendida la concentración de fluoruros respecto a los valores de titanio de la mena entre el 13 y el 50%, y el calentamiento de la mezcla con ácido clorhídrico.
- 15.

- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que los iones fluoruros se obtienen de un fluoruro relativamente insoluble y en el que la concentración de fluoruro está comprendida entre el 20 y el 40%.
- 20.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el fluoruro es fluoruro cálcico.

- 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que la concentración de ácido está comprendida entre el 20 y el 25% (p/v).
- 25.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que la mezcla se calienta hasta el punto de ebullición del ácido, agitándose mientras se calienta.

30. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el

**POOR
QUALITY**

que después de que el material ha sido calentado, el líquido se trata para precipitar selectivamente la mayor parte de los valores de titanio, mientras se dejan el hierro y otros valores en solución.

5. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, en el -- que el volumen del líquido es reducido a un nivel tal que tiene lugar una precipitación espontánea de los valores de titanio.

10. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, en el -- que la precipitación se efectúa mediante la adición de un núcleo o material nucleador al líquido.

15. 9ª.-Procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que el procedimiento es continuo e incluye el suministro de mena y de un fluoruro insoluble a un digeridor rotatorio, estando comprendida la concentración de iones fluoruros respecto a los valores de titanio en la mena entre el 13 y el 50%, el suministro de ácido clorhídrico de una concentración del 20 al 25% (p/v) al digeridor, el calentamiento de la mezcla y la extracción del digeridor de un líquido que contiene un gran porcentaje de los valores de titanio y hierro de la mena y materiales sólidos que incluyen mena sin reaccionar, fluoruro sin disolver e inclusiones de la mena, y el tratamiento del líquido para precipitar --

20. selectivamente los valores de titanio del mismo.

25. 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, en el -- que el volumen del líquido se reduce a un nivel tal que tiene lugar una precipitación espontánea de los valores de titanio.

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, en el -- que la precipitación se efectúa mediante la adición de un núcleo o material nucleador al líquido.

30. 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, en el -- que se añade al digeridor material para agitar la mezcla.

13ª.- Procedimiento según reivindicación 4ª que es un proceso e incluye los pasos de añadir a las menas de un fluoruro normalmente insoluble, de una concentración de iones fluoruros respecto a los valores de titanio comprendida entre el 13 y el 50%. La adición de ácido clorhídrico de una concentración del 20 al 25% a un digeridor, el calentamiento de la mezcla, la extracción del digeridor de un líquido que contiene un gran porcentaje de los valores de titanio y hierro de la mena y materiales sólidos que incluyen mena sin reaccionar, fluoruro e inclusiones de la mena, y el tratamiento del líquido para precipitar selectivamente los valores de titanio del mismo.

5.

10.

14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, en el que el valor del líquido es reducido a un nivel tal que tiene lugar una precipitación espontánea de los valores de óxido de titanio.

15.

15ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, en el que la precipitación se efectúa mediante la adición de un núcleo o material nucleador al líquido.

16ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que la solución se suministra a una planta de recuperación de ácido de la que se obtiene ácido clorhídrico de una concentración del 20 al 25%, cuyo ácido se suministra al digeridor, preferiblemente a la temperatura a la que sale de la planta.

20.

17ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que el precipitado es una mezcla que incluye oxi-hidroxi-fluoruro de titanio, oxi-fluoruro de titanio y dióxido de titanio.

25.

18ª.- Procedimiento según la reivindicación 17ª, en el que el oxi-hidroxi-fluoruro de titanio se calienta para descomponerlo en dióxido de titanio y oxi-fluoruro de titanio que, al calentarse ulteriormente, se descompone en dióxido de titanio y

30.

tetrafluoruro de titanio, que pueden condensarse.

19ª.- Procedimiento según la reivindicación 18ª, en el que el oxi-hidroxi-fluoruro de titanio y el oxi-fluoruro de titanio se tratan con vapor de agua caliente y se descomponen en dióxido de titanio y fluoruro de hidrógeno.

20ª.- "PROCEDIMIENTO PARA EL BENEFICIO DE MENAS TITANIFERAS".

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria, que consta de treinta y una hojas, escritas a máquina -- por una sola cara.

Madrid, 10 MAR. 1977
THE UNIVERSITY OF MELBOURNE

P.P. FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P. P.


Firma de Sr. Olegario Jorquera