



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES	11	459066	10	A 1
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION		
		24 MAYO 1977		

5 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
76 16 557	26 de Mayo de 1.976	Francia.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C22B	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE EXTRACCION DE ELEMENTOS VALORIZABLES CONTENIDOS EN UN RESIDUO QUE CONTIENE TITANIO EN ESTADO DE SULFATO.		
71 SOLICITANTE (S)		
ALUMINIUM PECHINEY.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
72 INVENTOR (ES)		
JOSEPH COHEN, ALAIN ADJEMIAN.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO		

La presente invención se refiere al tratamiento de residuos industriales que contienen titanio en forma de sulfato, en particular de sulfato de titanilo, y procedentes de procedimientos que comprenden un ataque de un mineral por una solución sulfúrica. Aunque estos residuos procedan de la purificación de las soluciones que circulan en un ciclo continuo con vistas a eliminar así los elementos indeseables tales como el titanio ó el hierro, ó aunque resulten del tratamiento de líquidos residuales ó de residuos de ataque, en general, son a base de sulfato de titanilo acompañado de sulfato férrico y, eventualmente, de otros sulfatos, por ejemplo de sulfato de amonio. Durante su separación por ejemplo por filtración, son impregnados de aguas madre sulfúricas cuyo peso puede alcanzar el 50% y más del peso total.

El objeto principal del procedimiento según la invención es la recuperación del titanio en forma de óxido hidratado valorizable ulteriormente y la de las iones SO_4 que proceden ó bien del ácido sulfúrico libre, ó bien de la descomposición de los sulfatos en particular de titanio y de hierro. Otro objetivo de la invención es recuperar al mismo tiempo que estos iones SO_4 los sulfatos solubles que puedan estar presentes.

En su acepción más general, el procedimiento según la invención consiste en mantener a temperatura comprendida en el intervalo 80°-160°C durante un espacio de tiempo de media hora a 6 horas, una suspensión de caolin en un líquido acuoso en el que los sulfatos sólidos de partida han sido igualmente introducidos en estado de suspensión ó después de la disolución.

En una primera forma de ejecución, representada en la figura 1, se pone en suspensión en A la materia de partida S y el caolin K llevados por 1 y 2 a una solución L_3 , de igual composición que L_2 , que procede del lavado del precipitado resultante del ataque del caolin por los elementos ácidos de la materia de partida. La cantidad de caolin se eligen de tal modo que los óxidos contenidos en éste se añadan por el ácidos sulfúrico libre

y liberable contenido en la materia de partida S.

5 Durante el ataque, el óxido hidratado de titanio y del sulfato básico de hierro precipitan mientras que el caolin es transformado al menos parcialmente el sulfato de aluminio que permanece disuelto, y en sílice insoluble.

10 Se separa un licor L_1 que contiene un sulfato de aluminio y eventualmente otros sulfatos solubles y un precipitado S_1 que se lava para obtener un precipitado S_2 que contiene prácticamente la totalidad del hierro y del titanio iniciales y un licor L_2 que se emplea de nuevo, al menos parcialmente, para poner en suspensión ó disolver los productos de partida. La composición del precipitado S_2 , más particularmente su proporción de óxido de titanio con respecto al óxido férrico, depende de la composición del producto tratado. Este precipitado podría constituir una materia de partida para la obtención del titanio.

15 Otra forma de ejecución del procedimiento de la invención permite la obtención directa de un producto rico en óxido de titanio que constituye una materia valorizable.

20 Según esta forma de ejecución representada en la figura 2, la materia de partida S es en primer lugar sometida en A a un lavado por desplazamiento por medio de una cantidad limitada de una solución prácticamente neutra reciclada L_3 , lo que permite separar, por una parte, una solución ácida L_4 de composición y de volumen correspondientes a los de las aguas madre de impregnación de producto de partida y un sólido S_4 poco ácido que se disuelve ó se pone en suspensión en B en una solución reciclada L_5 . La solución ó suspensión es llevada durante 0,5 a 6 horas a una temperatura comprendida entre 80 y 160°C. Al cabo de este tiempo, la mayor parte, sino la totalidad del titanio, ha sido precipitada en forma de óxido de titanio hidratado; mientras que los otros sulfatos presentes han permanecido disueltos en su totalidad ó casi en su totalidad. Este precipitado S_5 , que se puede lavar, es calcinado. Después de este tratamiento, el producto obtenido

25

30

tiene una composición química que le acerca a la del mineral de rutilo. La solución de lavado L_{11} es reciclada en B. A la solución L_5 de sulfatos separada del precipitado de óxido de titanio, se añade en C la solución ácida L_4 así como caolín, previamente calcinado entre 650 y 750°C. Después, se
5 lleva esta suspensión a una temperatura comprendida entre 80 y 160°C durante 1 a 6 horas. La cantidad de caolín ha sido elegida de tal modo que al cabo de este tiempo, el medio sea lo más próximo de la neutralidad. Se obtiene así, durante la separación en D como en la primera forma de ejecución - descrita, una solución L_1 que contiene sulfatos solubles, en particular sulfato de aluminio y un residuo sólido S_1 . La solución contiene la mayor parte de los iones SO_4 contenidos en estado de H_2SO_4 libre ó de sulfatos en la materia de partida, los otros sulfatos solubles eventualmente contenidos en esta materia y una parte de la alúmina contenida en el caolín utilizado. -
10 Una parte de L_1 es reciclada a A según L_3 , para asegurar el lavado del producto de partida y, eventualmente, a B según L_{10} para ajustar la concentración H_2SO_4 libre del medio durante la primera hidrólisis: el resto puede ser valorizado, por ejemplo extrayendo el sulfato de aluminio en este estado ó en forma de alumbres diversos, ó reintroduciéndolo en un ciclo de tratamiento de una materia silico-aluminosa por ácidos sulfúrico con vistas a
15 la producción de alúmina ó de sulfato de aluminio.

El sólido S_1 que procede de la separación en D es lavado en E y el licor L_6 , después de lavado, es reciclado con L_{10} y L_{11} para constituir L_9 , licor que entra en primera hidrólisis en B.

Según una variante de esta segunda forma de ejecución (figura
25 3), la materia de partida S es inmediatamente disuelta ó puesta en suspensión en B en una solución ácida reciclada L_9 , siendo llevada la solución ó suspensión a una temperatura comprendida entre 80 y 160°C durante un tiempo de 0,5 a 6 horas. Al cabo de este tiempo, la mayor parte, incluso la totalidad del titanio ha sido precipitada en forma de óxido de titanio hidratado, separado en F mientras que los otros sulfatos han permanecido disueltos
30

El precipitado S_5 , que puede ser lavado en G y después calcinado, proporciona un producto cuya composición química lo acerca, como se ha dicho anteriormente, a la del mineral de rutilo. La solución L_{11} de lavado es reciclada a B, mientras que la solución L_5 que procede de F y que contiene los sulfatos separados del precipitado de óxido de titanio, se introduce en C, así como caolin no calcinado. Esta última suspensión es entonces llevada a una temperatura comprendida entre 80 y 160°C durante 1 a 6 horas. La cantidad de caolin introducida es tal que los óxidos metálicos contenidos en el caolin y susceptibles de dar sulfatos, estén en exceso con respecto a la cantidad de H_2SO_4 libre y liberable contenido en los licores L_5 . A continuación se obtiene en D, como en las otras formas de ejecución descritas, una solución L_1 que contiene los sulfatos solubles, en particular el sulfato de aluminio y un sólido S_1 . Una parte de L_1 es reciclada a B, mientras que la segunda parte, trasegada en H, puede ser valorizada extrayendo el sulfato de aluminio bajo esta forma ó bajo la forma de alumbres, ó bien reintroduciéndolo en un ciclo de tratamiento de una materia silico-aluminosa por ácido sulfúrico con vistas a la producción de alúmina.

El sólido S_1 es lavado en E y después separado de las aguas de lavado, siendo estas últimas recicladas en B.

La realización del procedimiento según la invención puede realizarse en instalaciones conocidas de por sí: Recipientes agitados y calentados que operan a presión atmosférica ó bajo presión para la precipitación de los óxidos ó para el ataque del caolín, filtros para las separaciones sólidos-líquidos. Estos filtros pueden comprender sectores de filtración, de lavado y de escurrido.

La segunda hidrólisis puede efectuarse utilizando, ó bien un caolin crudo que necesita que esta hidrólisis se efectúe a presión, por ejemplo a 160°C, ó bien caolín calcinado entre 600 y 750°C y, en este último caso, la temperatura de la hidrólisis se sitúa en las inmediaciones de la de ebullición.

Ejemplo 1 (ilustrado por la figura 2)

Se dispone de 1.000 kg de un residuo S mezcla de precipitados ferri-titanó-alumino-ámónicos que proceden del ataque de mineral silico-aluminoso por ácidos sulfúrico que titula en peso: 65% de SO_4H_2 total y 27,1% de SO_4H_2 libre.

Esta mezcla contenía en forma de sulfatos:

- 3% de Al_2O_3
- 6,6% de Fe_2O_3
- 3,6% de TiO_2
- 4,1% de NH_3
- 65,0% de H_2SO_4 total (27,1% H_2SO_4 libre y 37,9% H_2SO_4 ligado)
- 17,6% de agua y diversos.

Esta materia era en primer lugar sometida en A a un lavado por desplazamiento por medio de 500 kg de la solución L_3 reciclada que contiene: 7,7% en peso de Al_2O_3 , 1,1% de NH_3 , 22% de H_2SO_4 total y 69,2% de agua y de diversos.

Se recogió entonces 500 kg de una solución ácida L_4 que contiene:

- 1,1 % de Al_2O_3
- 3,3 % de NH_3
- 67,6 % de H_2SO_4 total (54,4 % de H_2SO_4 libre)
- 28 % de H_2O + diversos

así como un sólido S_4 poco ácido que representa 1.000 kg salvo las pérdidas y que tiene la composición siguiente:

- 6,3 % de Al_2O_3
- 6,6 % de Fe_2O_3
- 3,6 % de TiO_2
- 3,0 % de NH_3
- 42,3 % de H_2SO_4 ligado
- 38,2 % de agua + diversos.

Este sólido S₄ era puesto en suspensión en B en una solución L₉ que procede de E que representa un peso de aproximadamente 2.030 kg cuya composición era la siguiente:

- 1,9 % de Al₂O₃
- 0,3 % de NH₃
- 5,5 % de H₂SO₄ total
- 92,3 % de H₂O + diversos.

Después, esta suspensión era llevada durante 3 horas a la temperatura de ebullición que se sitúa en las inmediaciones de los 104°C.

Al final de esta primera hidrólisis, un precipitado S₅ era recogido en F y después lavado en G por 415 kg de agua. En S₁₁ éste era de un peso de 88 kg aproximadamente que contiene sensiblemente la totalidad del TiO₂ incluido en la mezcla inicial. Este precipitado, por calcinación, daba un producto que tiene una composición química próxima de la del "rutilo"

La solución de lavado L₁₁ que procede de G era reciclada a B.

La solución L₅ que procede de F, que representa 2.942 kg y que contiene los sulfatos de aluminio, hierro III y amonio solubilizados, era introducida en C así como la solución ácida L₄ que procede de A. En esta mezcla de L₄ y L₅ eran puestos en suspensión 492 kg de caolin calcinado que contienen:

- 43,6 % de Al₂O₃
- 1,1 % de Fe₂O₃
- 2,2 % de TiO₂
- 53,0 % de SiO₂ y diversos.

Esta suspensión era entonces llevada a ebullición durante 5 horas. Al final de esta segunda hidrólisis, el contenido de C era introducido en D para realizar la separación de las fases líquidas L₁ y sólidas S₁.

Tan es así que la solución L₁ representaba a la salida de D 2.698 kg y era parcialmente reciclada en A según L₈ como ello se ha dicho

anteriormente.

La fracción líquida L_1 no reciclada, extraída en H representaba un peso de 2.198 kg y tenía la composición siguiente:

- 7,5 % de Al_2O_3
- 1,2 % de NH_3
- 22,0 % de H_2SO_4 en forma ligada
- 69,1 % de agua y diversos.

La fracción sólida S_1 era lavada en E por 1.629 kg de agua y separada según las fracciones sólidas S_6 y líquida L_6 .

La fracción sólida extraída S_6 representaba un peso de 1.201 kg y tenía la composición siguiente:

- 6,6 % de Al_2O_3
- 6,0 % de Fe_2O_3
- 0,9 % de TiO_2
- 1,1 % de NH_3
- 13,7 % de H_2SO_4 total, ligado
- 21,7 % de SiO_2
- 50,0 % de agua y diversos.

La fracción líquida L_6 reciclada en B comprendía 2,3% de Al_2O_3 , 0,3% de NH_3 y 6,8 % de H_2SO_4 total ligado.

Así, pues, la totalidad del titanio incluido inicialmente en el residuo S era extraída en G y podía servir a continuación de materia de partida con vistas a la obtención del titanio. Asimismo, el ácido sulfúrico presente en el residuo inicial S se encontraba en forma:

- del sólido S_6 , mezcla de sulfato de hierro, de aluminio, de amonio y de sílice,
- el líquido L_1 , solución acuosa de sulfatos neutros de aluminio y de amonio, recuperado en H.

Ejemplo 2 (ilustrado por la figura 3)

Se disponía de 700 kg de un residuo S, mezcla de precipitados

ferri-titano-alumino-amónicos que proceden del ataque de mineral silico-aluminoso por ácido sulfúrico que titula en peso 65,1% de H_2SO_4 total y 27,2% de H_2SO_4 libre.

Este residuo contenía:

5

- 3,02 % de Al_2O_3

- 6,59 % de Fe_2O_3

- 3,57 % de TiO_2

- 4,23 % de NH_3

10

- 65,1 % de H_2SO_4 total (es decir 27,2% de H_2SO_4 libre y 37,9 % de H_2SO_4 ligado).

- 17,58 % de H_2O + diversos.

El residuo S era puesto en suspensión en B en una solución ácida L_9 constituida por la mezcla de las fracciones líquidas L_8 , L_{12} y L_{11} , que proceden de D, E, y G.

15

La solución L_9 representaba un peso de 5.365 kg y tenía la composición siguiente:

- 4,73 % de Al_2O_3

- 0,43 % de Fe_2O_3

- 1,25 % de NH_3

20

- 24,76 % de H_2SO_4 total (6,27 % de H_2SO_4 libre y 18,49 % de H_2SO_4 ligado).

- 68,83 % de agua y diversos.

Después, esta suspensión era llevada, durante 1 hora, a la temperatura de 160°C.

25

Desde el final de esta primera hidrólisis, después del enfriamiento, un precipitado S_5 era recogido en F y después lavado en G por 119 kg de agua dando S_{11} . Este precipitado lavado, que era de un peso de 560 kg, contenía la totalidad del TiO_2 incluido en el residuo inicial S y daba, después de la calcinación, un producto que tiene una composición química próxima de la del rutilo.

30

La solución L_{11} que procede del lavado en G era reciclada en D.

La solución L_5 que procede de F que representa un peso de 6.021 kg y que contiene los sulfatos de aluminio, de hierro^{III} y de amonio solubilizados, era introducida en C. En esta solución, era puesto en suspensión caolín crudo que tiene un peso de 365 kg y la composición siguiente:

- 29,0 % de Al_2O_3
- 0,9 % de Fe_2O_3
- 1,9 % de TiO_2
- 36,7 % de SiO_2
- 31,5 % de agua y diversos.

Esta suspensión era entonces llevada a 160°C durante 1 hora.

Al final de esta segunda hidrólisis, el contenido en C era introducido en D para realizar la separación de las fases líquida L_1 y sólida S_1 .

La solución L_1 representaba un peso de 5.535 kg y era parcialmente reciclada en B según L_8 .

La fracción líquida L_1 , extraída en H representaba un peso de 1.238 kg y tenía la composición siguiente:

- 5,43 % de Al_2O_3
- 0,51 % de Fe_2O_3
- 1,42 % de NH_3
- 28,36 % de H_2SO_4 total (del cual el 7,2 % es de H_2SO_4 libre y el 21,16 % de H_2SO_4 ligado)
- 64,23 % de agua y diversos.

La fracción sólida S_1 era lavada en E por 782 kg de agua y separada según las fracciones sólida S_6 y líquida L_6 .

La fracción sólida S_6 representaba un peso de 676 kg y tenía la composición siguiente:

- 8,52 % de Al_2O_3
- 5,90 % de Fe_2O_3

- - 1,00 % de TiO_2
- 1,13 % de NH_3
- 13,64 % de H_2SO_4 totalmente ligado
- 19,89 % de SiO_2
- 50,0 % de agua y diversos.

5

La fracción líquida L_6 , reciclada en B representaba un peso de

962 kg y comprendía:

- 2,2 % de Al_2O_3
- 0,2 % de Fe_2O_3
- 0,6 % de NH_3
- 11,4 % de H_2SO_4 total (del que el 2,8 % es de H_2SO_4 libre)
- 85,60 % de agua y diversos.

10

Así púés, la totalidad del titanio incluido inicialmente en el

residuo S era extraída en G y podía servir a continuación de materia de -

15

partida con vistas a la obtención del titanio, Lo mismo ocurría con el -

H_2SO_4 incialmente presente en el residuo S, que se encontraba bajo la for
ma de S_6 y L_9 .

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como -
la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las dispo
siciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de de
talle en cuanto no alteren su principio fundamental.

20

25

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de extracción de elementos valorizables contenidos en un residuo que contiene titanio en estado de sulfato, y que pueden contener sulfatos de otros elementos, caracterizado porque la materia de partida sólida es puesta en suspensión en un líquido acuoso, porque se añade caolín y después porque la suspensión así obtenida es calentada entre 80 y 160°C durante un espacio de tiempo de media hora a 6 horas, después de lo cual se separa la solución residual cuyos elementos son recuperables y el precipitado que contienen los elementos valorizables.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el caolín es puesto en suspensión en el líquido acuoso al mismo tiempo que los residuos industriales.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los residuos industriales son lavados con un licor poco ácido y después puestos en suspensión en el líquido acuoso, porque la suspensión es calentada a una temperatura comprendida entre 80 y 160°C, porque después de la separación de una fracción sólida que contiene el titanio valorizable y de una fracción líquida, esta fracción líquida es tratada a ebullición con caolín calcinado, y porque se separa una fracción líquida recuperable y una fracción sólida constituida por inertes.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el caolín introducido es crudo y porque la suspensión que lo contiene es calentada entre 80 y 160°C.

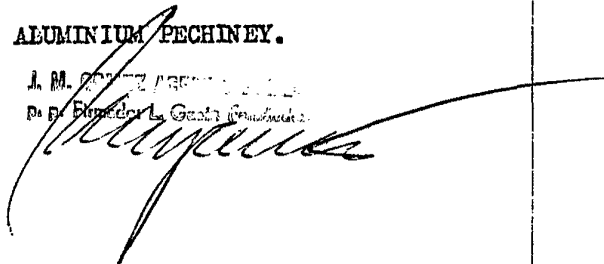
5.- Procedimiento de extracción de elementos valorizables contenidos en un residuo que contiene titanio en estado de sulfato; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

La presente Memoria, consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 Mayo 1977

ALUMINIUM PECHINEY.

J. M. GONZÁLEZ / GERENTE GENERAL
D. E. BARRERO L. / GERENTE GENERAL



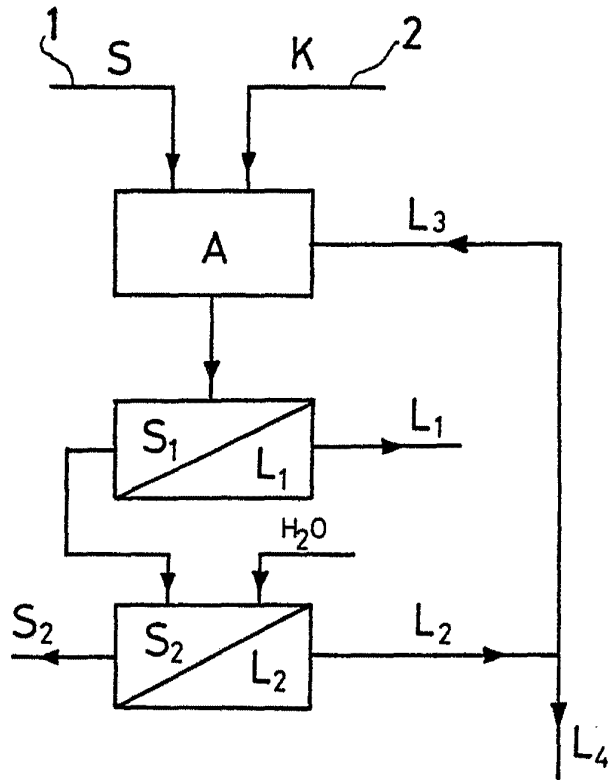


FIG. 1

22 MAYE 1978

ESCALA VARIABLE

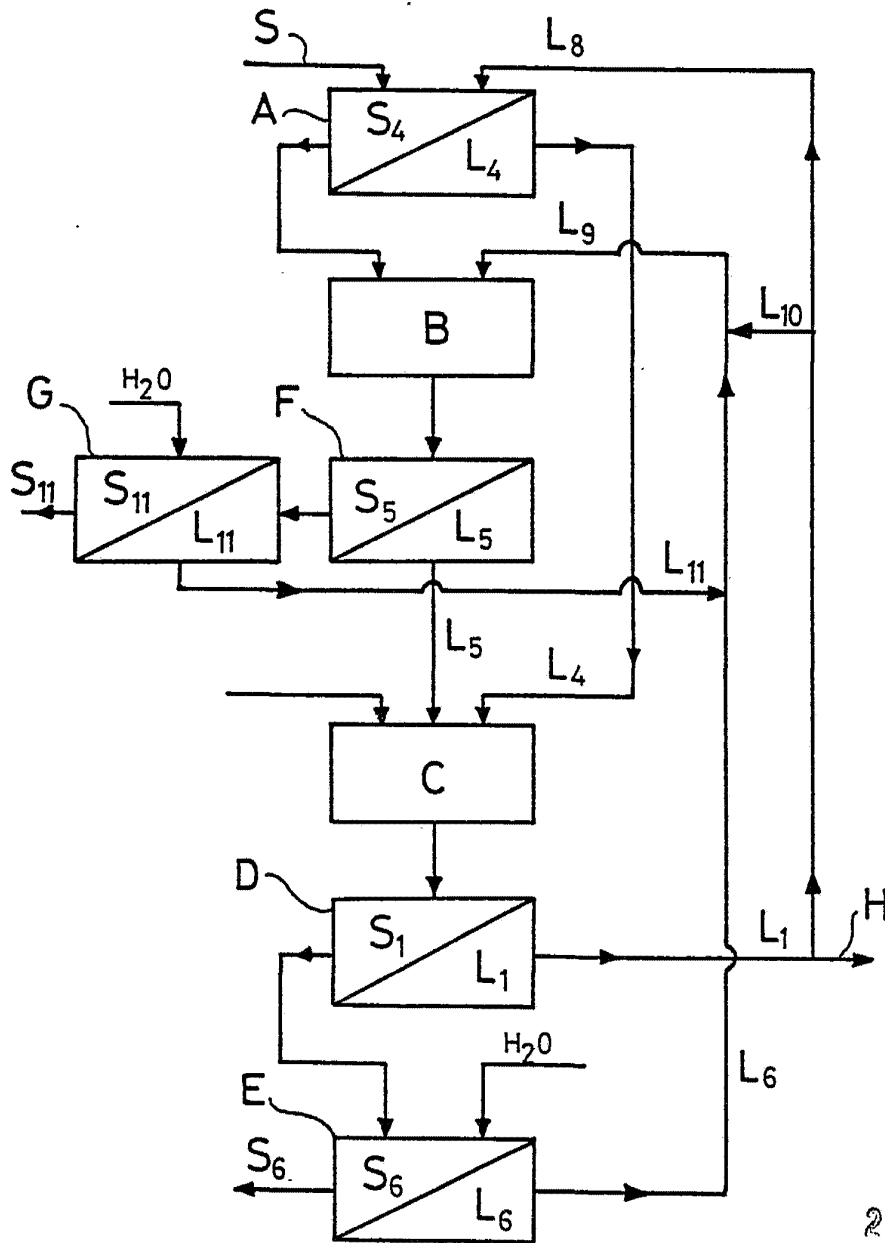


FIG. 2

22 MAY 1978

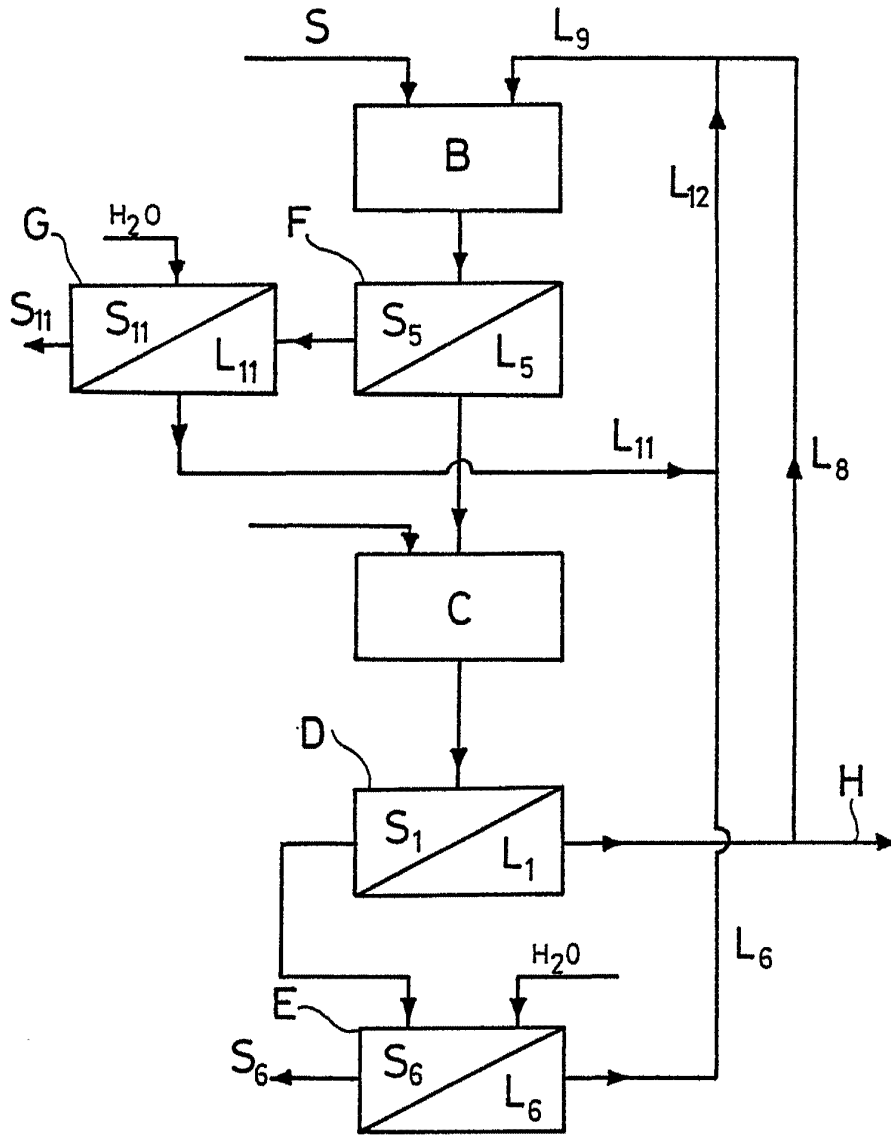


FIG. 3

22 MAYO 1973

ESCALA VARIABLE.