

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 407 035**

51 Int. Cl.:

C01G 23/047 (2006.01)

C22B 34/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2006 E 06790476 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 1937597**

54 Título: **Un procedimiento del enriquecimiento de concentrados mecánicos de anatasa para obtener rutilo sintético con contenidos bajos de tierras raras y elementos radioactivos**

30 Prioridad:

17.10.2005 BR PI0504385

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.06.2013

73 Titular/es:

**VALE S.A. (100.0%)
Avenida Graça Aranha nº 26 Edifício Barão de
Mauá - Centro
20030-001 Rio de Janeiro, BR**

72 Inventor/es:

**FREITAS, LINO RODRIGUES DE;
HORTA, RONALDO MOREIRA DE y
TUDE, JOÃO ALBERTO LESSA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 407 035 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un procedimiento del enriquecimiento de concentrados mecánicos de anatasa para obtener rutilo sintético con contenidos bajos de tierras raras y elementos radioactivos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener rutilo sintético con contenidos bajos de tierras raras y elementos radioactivos a partir de concentrados mecánicos de anatasa, que comprende las siguientes operaciones secuenciales: la calcinación (1) del concentrado de anatasa en un lecho fluidizado u horno giratorio, a una temperatura entre 400°C y 600°C, durante un período de tiempo de 15 a 60 minutos, en la que óxidos de hierro hidratados se convierten en hematita tras la retirada del agua para hidratación, proporcionando una reducción en el tiempo requerido para la próxima etapa; la reducción (2) del producto calcinado, en un lecho fluidizado u horno giratorio, a una temperatura entre 400°C y 600°C, durante un período de tiempo de 5 a 30 minutos, por el uso de hidrógeno, gas natural o cualquier agente reductor basado en carbono tal como coque metalúrgico, carbón vegetal, coque de petróleo, grafito, entre otros, cuyo resultado es la transformación de la hematita en magnetita; la separación magnética de baja intensidad seca o húmeda (3) del producto terminado, en separadores magnéticos con imanes permanentes y tambores, en la que el campo magnético oscila entre 600 y 800 Gauss, en la que la fracción magnética generada en la etapa de reducción se descarta; la separación magnética de alto gradiente de alta intensidad (4) de la fracción no magnética de baja intensidad, en separadores de rodillo o tambor con imán permanente de tierras raras con una intensidad del campo magnético que oscila de 10000 a 15000 Gauss, extrayendo silicatos, fosfatos secundarios, monacita, calcirtita, zircolinita y minerales que contienen uranio y torio; la lixiviación (5) de la fracción magnética de la separación de alto gradiente de alta intensidad en tanques agitados o columnas de lecho fluidizado, con una solución de HCl al 20-25% p/p, en una proporción de sólidos-líquidos de 1:2 p/p, a una temperatura entre 90°C y 107°C, y durante un tiempo de residencia de lixiviación de 2 (dos) a 4 (cuatro) horas, promoviendo la solubilización de impurezas ricas en hierro, aluminio, fosfatos, magnesio, bario, calcio, estroncio, tierras raras, uranio y torio; la filtración del producto lixiviado en un filtro de banda; el secado del producto filtrado en un secador giratorio o de lecho fluidizado; la oxidación (6) del producto seco en un horno giratorio o en un reactor de lecho fluidizado, a una temperatura que oscila entre 900°C y 1200°C, en presencia de una mezcla de las siguientes sustancias: sulfatos de metales alcalinos (principalmente litio, sodio y potasio), carbonatos de metales alcalinos (principalmente litio, sodio y potasio), ácido fosfórico (H₃PO₄) y, eventualmente, cloruro de sodio; la inactivación del producto oxidado en agua o aire comprimido; la lixiviación (7) del producto inactivado en tanques agitados o columnas, en una manera tal que dicha lixiviación pueda llevarse a cabo por el uso de cualquiera de una solución de ácido clorhídrico (HCl) al 25,0 (p/p) en una proporción de sólidos-líquidos de 1:2 p/p, en un intervalo de temperatura de 90°C a 107°C, durante 2 (dos) a 4 (cuatro) horas, o una solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 55,0% (p/p), en una proporción de sólidos-líquidos de 1:2 p/p, durante 2 (dos) a 4 (cuatro) horas, a una temperatura de 135°C; la filtración del producto de la segunda lixiviación (7) en un filtro de banda; y el secado del producto filtrado en un secador giratorio o de lecho fluidizado; la separación magnética de alto gradiente de alta intensidad, seca (8) del producto de la segunda lixiviación, en separadores de tambor o rodillo con imán permanente de tierras raras (10000 a 15000 Gauss), descartando la fracción magnética y recuperando la fracción no magnética como el producto final (P), esto es, el rutilo sintético de interés.

Descripción de la invención

40 La presente invención se refiere a un procedimiento para proporcionar concentrados de titanio adecuados para utilizarse como materias primas para el procedimiento de cloruro de la elaboración de pigmentos de dióxido de titanio a partir de concentrados de anatasa obtenidos a través de procedimientos de concentración mecánica.

45 En Brasil existen reservas extensivas de minerales de titanio presentes en las denominadas tuberías alcalinas en los estados de Minas Gerais y Goias. Sin embargo, en las reservas brasileñas el mineral presente es anatasa, en lugar de los más comunes rutilo e ilmenita hallados en otras reservas. A la fecha, varias restricciones de orden técnico y la especificación de productos han dificultado la explotación industrial de las reservas de anatasa brasileñas. Entre estas, el alto contenido de impurezas contenidas en el concentrado final es extraordinario, encontrándose tal contenido por encima de la especificación del procedimiento de cloruro de la elaboración de pigmentos de dióxido de titanio. Las impurezas más particularmente frecuentes son elementos térreo-alcalinos, tierras raras y minerales que contienen uranio y torio. Debe destacarse que la producción de pigmentos de TiO₂ actualmente representa la aplicación industrial más grande de las materias primas que contienen titanio.

55 Con el propósito de superar tales dificultades y para obtener un producto basado en anatasa de valor comercial, se han propuesto varios procedimientos. Sin embargo, tales procedimientos presentan un número de desventajas, ya sea por que no proporcionan la recuperación de un producto adecuado para las especificaciones del mercado, o en vista de los altos costos de las operaciones unitarias requeridas por estos.

Por lo tanto, uno de los objetos de la presente invención es proporcionar un procedimiento para mejorar los concentrados mecánicos de anatasa, obteniendo así rutilo sintético con contenidos bajos de tierras raras y elementos radioactivos. Como un resultado, se obtiene un producto de alta calidad y con costos de elaboración menores que los asociados con las vías de procedimiento convencionales.

La presente invención se describirá a continuación con referencia a las figuras adjuntas, en las que:

La figura 1 representa un diagrama de flujo del procedimiento para el enriquecimiento de concentrados mecánicos de anatasa para obtener rutilo sintético con contenidos bajos de tierras raras y elementos radioactivos;

5 La figura 2 representa una variante del diagrama de flujo ilustrado en la figura 1, del procedimiento para el enriquecimiento de concentrados mecánicos de anatasa para obtener rutilo sintético con contenidos bajos de tierras raras y elementos radioactivos;

y

10 La figura 3 representa otra variante del diagrama de flujo ilustrado en la figura 1, del procedimiento para el enriquecimiento de concentrados mecánicos de anatasa para obtener rutilo sintético con contenidos bajos de tierras raras y elementos radioactivos.

La presente invención se caracteriza por las combinaciones únicas de operaciones unitarias conocidas en el estado de la técnica del procesamiento de minerales, cuyo resultado es la producción de rutilo sintético con bajos contenidos de tierras raras y elementos radioactivos a partir de concentrados mecánicos de anatasa.

15 A objeto de la presente invención, el concentrado mecánico de anatasa se define como el material resultante del uso de la siguiente secuencia de operaciones unitarias en el procesamiento de menas de anatasa brutas: desagregación, conminución, tamizado, molienda y clasificación en un intervalo del tamaño de partículas entre 0,074 y 1,000 mm, separaciones magnéticas de intensidad baja (800 Gauss) y media (2000 Gauss), en las que el concentrado mecánico de anatasa es la fracción no magnética resultante de la separación a 2000 Gauss.

20 El procedimiento propuesto en la presente memoria comienza con la calcinación del concentrado mecánico de anatasa llevada a cabo a una temperatura que oscila entre 400 y 600°C, durante un período de tiempo de 15 a 60 minutos, en presencia de aire, seguida por la reducción con hidrógeno, monóxido de carbono, el gas resultante de la combustión de gas natural o cualquier reductor de sólidos basado en carbono - coque metalúrgico, carbón vegetal, coque de petróleo, grafito, entre otros - en el mismo intervalo de temperatura, durante 5 a 15 minutos. El propósito de tales operaciones combinadas de calcinación y reducción es promover la reducción parcial de óxidos e hidróxidos de hierro contenidos en la mena, con la producción consecuente de magnetita, en una manera tal que esta fase pueda retirarse fácilmente de la separación magnética. En el procedimiento descrito en la Patente Brasileña PI-9501272-9, se da preferencia a una "reducción magnetizadora", sin embargo, tal operación no está precedida por una etapa de calcinación. Además, el tiempo de residencia en la etapa reductora referida en dicha patente es de 30 a 60 minutos. Se ha demostrado que, por la conducción de una operación de calcinación antes de la reducción, es posible reducir el tiempo de reducción de 60 minutos a valores entre 5 y 15 minutos, con efectos positivos consecuentes sobre el resto del procedimiento de mejora, porque implica un aumento de la eficiencia en las etapas de lixiviación subsecuentes.

35 El producto reducido se alimenta en la etapa de separación magnética de baja intensidad (600 a 1000 Gauss) que puede llevarse a cabo como una operación seca o húmeda, en la que la fracción magnética - que contiene esencialmente magnetita sintética - se descarta, y la fracción no magnética constituye el material de interés. Después, esta fracción se dirige a una operación de separación magnética de alto gradiente de alta intensidad, seca (10000 a 15000 Gauss), que proporciona dos productos: la fracción no magnética - rica en silicatos, fosfatos secundarios y minerales que contienen zirconio, uranio y torio - que se descarta, y la fracción magnética - rica en titanio - que se separa para las próximas etapas de procesamiento. Alternativamente, esta separación magnética de alta intensidad puede reemplazarse por una separación por gravedad que puede llevarse a cabo en una plantilla centrífuga. En esta alternativa, la fracción liviana resultante de la etapa de plantillado, que contiene cantidades altas de silicatos, micas, fosfatos secundarios, además de minerales que contienen zirconio, uranio y torio, se descarta, mientras que la fracción pesada, rica en titanio, se transfiere a las próximas etapas de procesamiento.

45 La fracción magnética resultante de la fracción de alta intensidad, o la fracción pesada recuperada de la separación por gravedad se alimenta a una primera lixiviación, que puede llevarse a cabo en tanques agitados o columnas (lixiviación de lecho fluidizado), con ácido clorhídrico a una concentración de HCl (p/p) de 20 a 25%, una proporción de sólidos-líquidos de 1:2 p/p, una temperatura que oscila de 90°C a 107°C, durante un período de tiempo de 2 (dos) a 4 (cuatro) horas. Durante esta lixiviación se produce una solubilización sustancial de impurezas contenidas en el concentrado, en especial hierro, aluminio, manganeso, fósforo, elementos térreo-alcalinos - calcio, magnesio, bario y estroncio - elementos de tierras raras y torio.

50 Después del lavado, la separación de sólidos/líquidos y el secado, el residuo lixiviado se oxida en un horno giratorio o alto horno de lecho fluidizado, durante un período de tiempo que oscila de 30 a 120 minutos, a una temperatura entre 900°C y 1200°C, en presencia de una mezcla de aditivos que se detallará a continuación. Durante esta operación, es esencial mantener una atmósfera con un alto grado de oxidación, que se logra por la inyección continua de aire u oxígeno.

55 La mezcla aditiva utilizada en la etapa de oxidación debe incluir las siguientes sustancias: sulfatos de metales alcalinos (principalmente litio, sodio y potasio), carbonatos de metales alcalinos (nuevamente, principalmente litio,

sodio y potasio), ácido fosfórico (H_3PO_4) y, eventualmente, cloruro de sodio. Las cantidades relativas de estas sustancias se detallarán en los ejemplos dados al final de la propuesta presente. El propósito de esta mezcla de aditivos es combinarla con impurezas contenidas en la mena, formando fases que se eliminarán de los minerales ricos en titanio en las operaciones subsecuentes de lixiviación y separación magnética de alta intensidad. Durante la oxidación, la anatasa se transforma irreversiblemente en rutilo, volviéndose la fase de titanio resultante.

El producto oxidado resultante debe inactivarse, etapa que se lleva a cabo por medio de enfriamiento rápido, en un baño de agua a temperatura ambiente.

El concentrado de oxidación se remite a una segunda etapa de lixiviación, nuevamente en tanques agitados o columnas, en la que el agente de lixiviación puede ser ácido clorhídrico (HCl) o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Las condiciones de esta segunda lixiviación - tiempo, temperatura, concentración de ácido y densidad de la pulpa - se especificarán en los ejemplos citados al final del texto. En la segunda lixiviación las impurezas restantes, tales como hierro, aluminio, fósforo, calcio, los elementos de tierras raras, uranio y torio, se atacan y transfieren a la solución, con el enriquecimiento consecuente en titanio del residuo sólido.

En el procedimiento detallado en la solicitud de patente PI-0304443-2 (Brasil), de los inventores presentes, se describe una secuencia de oxidación/lixiviación similar a la detallada en la presente. Sin embargo, debido al hecho de que los aditivos utilizados en la etapa de oxidación a alta temperatura comprenden una mezcla de sílice/fluoruro de sodio (SiO_2/NaF), la lixiviación posterior a la oxidación es únicamente efectiva si se lleva a cabo en presencia de HF o NaF, esto es, lixiviación en presencia de ión fluoruro (F). Además, por el uso de una mezcla de NaF/ SiO_2 en la oxidación, únicamente ácido clorhídrico es efectivo en la eliminación de impurezas durante la lixiviación subsecuente. Inesperadamente se ha descubierto que la gran ventaja de utilizar la mezcla de aditivos citada con anterioridad en la presente – sulfato/carbonato de metales alcalinos + ácido fosfórico y eventualmente cloruro de sodio – en la oxidación a alta temperatura es que no se requiere la utilización del ión fluoruro en la lixiviación subsecuente, además del hecho de que puede utilizarse cualquiera de HCl o H_2SO_4 como el agente de lixiviación.

Después del lavado, la separación de sólidos/líquidos y el secado, el residuo de la segunda lixiviación se somete a una separación magnética de alto gradiente, de alta intensidad, seca (10000 a 15000 Gauss), cuyo propósito es separar en la fracción magnética un material con un alto contenido de hierro, manganeso, calcio y el balance de uranio y torio, que después se descarta. La fracción no magnética –rutilo sintético que es rica en TiO_2 y tiene un bajo contenido de impurezas perjudiciales para el procedimiento de cloruro de la elaboración de pigmentos de titanio - constituye el producto de interés.

La naturaleza y el ámbito de la presente invención pueden comprenderse en mejor forma con base en los siguientes ejemplos. Debe señalarse que tales ejemplos son únicamente ilustrativos y no deben considerarse como limitantes del procedimiento de la presente.

Ejemplo 1

La secuencia de operaciones unitarias referida a este ejemplo se muestra en la Figura 1. Una muestra de concentrado mecánico de anatasa con una masa de 1000 gramos y la composición química dada en la Tabla 1 se sometió a las etapas secuenciales en aire a $500^\circ C$ durante 15 minutos y reducción con hidrógeno a $500^\circ C$ durante 5 minutos, ambas llevadas a cabo en un mismo alto horno de calentamiento por resistencia a escala de laboratorio en el que se contuvo una horno de acero inoxidable vertical (lecho fluidizado).

El producto de la reducción se enfrió dentro del reactor de lecho fluidizado bajo una atmósfera de nitrógeno, para prevenir una nueva oxidación de las fases magnéticas formadas durante la reducción. Este producto, con una masa de 945 g, se sometió a una separación magnética de baja intensidad, llevada a cabo en un separador húmedo de tambores de imanes permanentes a escala de laboratorio, con una intensidad de campo de 800 Gauss. La fracción magnética rica en magnetita, con una masa de 269 g, se descartó y la masa no magnética, luego del secado, con una masa de 676 g y que tiene la composición química mostrada en la Tabla 1, constituye la muestra principal de la siguiente etapa de separación magnética de alta intensidad. Esta separación se llevó a cabo en un separador de laboratorio, seco, con rodillo de tierras raras, e imanes permanentes, con alto gradiente e intensidad de campo igual a 10000 Gauss. Dos materiales resultaron de esta operación: 32 g de un material no magnético, con alto contenido de impurezas, en especial fósforo, silicio y calcio, que se descartó, y 644 g de un magnético, cuya composición química se muestra en la Tabla 1. La fracción magnética se alimentó a la siguiente etapa de lixiviación, que se llevó a cabo en un aparato a escala de laboratorio que comprendía una manta de calentamiento, en cuyo interior se colocó un reactor de vidrio con reflujo y agitación mecánica, bajo las siguientes condiciones: temperatura de $105^\circ C$, tiempo de 4 (cuatro) horas, siendo el agente de lixiviación ácido clorhídrico al 25% (p/p), con una proporción de sólidos-líquidos de 1/2 p/p. Después de las etapas de lavado, filtración y secado, se recuperaron 417 g de un concentrado que tenía la composición química mostrada en la Tabla 1. Después, una mezcla que contenía 45 partes de sulfato de sodio (Na_2SO_4), 43 partes de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y 12 partes de ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4) (85%) se mezcló con el producto lixiviado en una cantidad igual al 15% de la masa del concentrado. Después de la homogeneización, la mezcla resultante se alimentó continuamente en un alto horno horizontal a escala de

laboratorio, dentro del que se colocó un tubo de mullita conectado a un dispositivo que proporcionaba rotación alrededor del eje del tubo. La temperatura del alto horno se ajustó a 1000°C y las condiciones de operación del equipamiento del alto horno/tubo – velocidad de rotación y ángulo de inclinación - se regularon para promover un tiempo de residencia de la carga de mena/aditivo de aproximadamente 1 (una) hora en la zona calentada del alto horno. Un recipiente que contenía agua se posicionó en la salida del tubo de mullita, con el propósito de promover la inactivación del producto oxidado. El material resultante, después de la filtración y el secado, se lixivió con una solución de HCl al 25% p/p, en una proporción de sólidos/líquidos de 1/2 p/p, a una temperatura de 105°C, durante 4 horas, en un reactor de vidrio a escala de banco con reflujo y agitación mecánica. Después del lavado, la filtración y el secado, se recuperaron 279 g de un concentrado intermedio que tenía la composición química mostrada en la Tabla 1. Finalmente, el producto lixiviado se sometió a separación magnética de alta intensidad, seca, en un separador de laboratorio (con rodillo de tierras raras e imanes permanentes, de alto gradiente e intensidad de campo de 15000 Gauss). Dos materiales resultaron de esta separación: la fracción magnética, con una masa de 8 g, que se descartó y la fracción no magnética, con una masa de 271 g, cuya composición química se muestra en la Tabla 1, que constituye el rutilo sintético de interés. Puede observarse que este producto posee un alto contenido de TiO₂ y contenidos muy bajos de Fe, Al, Mn, metales térreo-alcálinos (Ca, Ba y Sr), elementos de tierras raras – ilustrados por los contenidos de Ce y La – además de cantidades de uranio y torio (U + Th < 100 ppm) completamente compatibles con su uso como materia prima para el procedimiento de cloruro de la elaboración de dióxido de titanio. Este requerimiento de contenidos bajos de U y Th está de acuerdo con la legislación ambiental actualmente vigente en todo el mundo respecto al uso de materias primas y eliminación de efluentes por la industria de los pigmentos de TiO₂.

Tabla 1 - Ejemplo 1 - contenidos (masa %) de los constituyentes principales de la mena en etapas diferentes del procedimiento de mejora

Material	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Masa, g	1000	676	644	417	279	271
TiO ₂	53,80	67,60	68,60	87,70	94,95	94,70
Fe (total)	16,40	10,60	11,80	3,89	< 1,40	< 1,40
Al ₂ O ₃	5,98	4,68	4,56	1,58	< 0,15	< 0,15
CaO	0,97	1,02	0,80	0,25	0,10	0,10
BaO	1,13	1,07	1,03	< 0,10	< 0,10	< 0,10
SrO	0,44	0,31	0,31	< 0,05	< 0,05	< 0,05
P ₂ O ₅	5,31	5,03	5,09	3,11	0,78	0,75
SiO ₂	2,15	1,21	1,07	0,72	0,62	0,56
MnO	0,81	0,68	0,71	0,23	0,05	0,05
CeO ₂	1,01	0,98	0,90	0,30	< 0,08	< 0,08
La ₂ O ₃	0,44	0,43	0,43	0,10	0,04	0,04
U (ppm)	124	130	132	> 150	58	45
Th (ppm)	359	415	417	213	81	53
(1) – concentrado mecánico (2) – concentrado después de la separación magnética de baja intensidad (3) - concentrado después de la separación magnética de alta intensidad (4) - concentrado después de la primera lixiviación con HCl (5) - concentrado después de la segunda lixiviación con HCl (6) – rutilo sintético final						

Ejemplo 2

La secuencia de operaciones unitarias utilizada este ejemplo se muestra en la Figura 1. Una muestra de 1000 gramos del mismo concentrado mecánico de anatasa descrito en el Ejemplo 1 se sometió a las etapas secuenciales de calcinación a 500°C durante 30 minutos y reducción con una mezcla de gases que contenía CO-H₂-CO₂-N₂, durante 15 minutos, llevándose a cabo ambas etapas en el mismo reactor de lecho fluidizado a escala de laboratorio. Después, esta se remitió a la misma secuencia de operaciones unitarias descrita en el Ejemplo 1 hasta la etapa de oxidación, esto es: separación magnética de baja intensidad, húmeda, separación magnética de alto gradiente, de alta intensidad, seca, y lixiviación en ácido clorhídrico al 25% p/p a 105°C, en una proporción de sólidos-líquidos de 1/2 p/p, durante 4 horas. El concentrado resultante de la lixiviación, después del lavado, la filtración y el secado, con una masa de 411 g, presentó la composición química mostrada en la Tabla 2.

Después, este material se mezcló con los mismos aditivos detallados en el Ejemplo 1 - $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ - y se oxidó en un alto horno giratorio, horizontal, a escala de laboratorio, con un flujo de continuo de oxígeno a 1000°C durante 60 minutos. El producto de oxidación se inactivó en agua y después se lixivió en H_2SO_4 al 55,0% p/p, en una proporción de sólidos-líquidos de 1/2 p/p, durante 4 horas, a una temperatura de 135°C , en un equipamiento a escala de laboratorio similar al descrito en el Ejemplo 1. Después de los pasos de lavado, separación de sólidos/líquidos y secado, se obtuvieron 296 g de un material, cuya composición química se muestra en la Tabla 2. El producto de la segunda lixiviación se sometió a una operación final de separación magnética de alto gradiente y alta intensidad en el mismo equipamiento referido en el ejemplo anterior. Como un resultado de esta operación, se obtuvieron dos materiales: la fracción magnética, que tenía una masa de 10 g, que se descartó, y la fracción no magnética, que pesaba 286 g. La última, cuya composición química se ilustra en la Tabla 2, constituye el producto de interés. Puede observarse que el uso de una mezcla de gases reductora basada en $\text{CO}-\text{H}_2$ - en lugar de hidrógeno puro - y el uso de ácido sulfúrico en la segunda lixiviación - en lugar de ácido clorhídrico - dieron lugar a una recuperación de un producto final de calidad equivalente al del ejemplo anterior.

Tabla 2 - Ejemplo 2 - contenidos (masa %) de los constituyentes principales de la mena en etapas diferentes del procedimiento de concentración

Material	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Masa, g	1000	674	640	411	296	286
TiO_2	53,80	68,00	68,90	87,35	92,05	92,80
Fe (total)	16,40	10,50	11,70	4,48	1,85	1,70
Al_2O_3	5,98	1,29	1,45	1,48	< 0,15	< 0,15
CaO	0,97	1,07	0,72	0,24	0,07	0,06
BaO	1,13	1,02	1,03	< 0,10	< 0,10	< 0,10
SrO	0,44	0,28	0,29	< 0,05	< 0,05	< 0,05
P_2O_5	5,31	4,31	4,18	3,02	0,55	0,48
SiO_2	2,15	1,54	0,95	0,74	< 0,20	< 0,20
M	0,81	0,73	0,77	0,23	0,07	0,07
n	1,01	1,01	0,94	0,23	< 0,08	< 0,08
O	0,44	0,41	0,42	0,11	0,06	0,06
C	124	145	141	> 150	39	43
e	359	455	431	222	55	49
(1) - concentrado mecánico (2) - concentrado después de la separación magnética de baja intensidad (3) - concentrado después de la separación magnética de alta intensidad (4) - concentrado después de la lixiviación con HCl (5) - concentrado después de la lixiviación con H_2SO_4 (6) - rutilo sintético final						

Ejemplo 3

La secuencia de operaciones unitarias utilizada este ejemplo se muestra en la Figura 2. Una muestra de 1000 gramos de concentrado mecánico de anatasa, cuya composición se muestra en la Tabla 3, se sometió a la misma secuencia de operaciones unitarias descrita en el Ejemplo 1 hasta el paso de oxidación, esto es: calcinación en presencia de aire durante 15 minutos, reducción con hidrógeno durante 5 minutos, ambas a 500°C y en el mismo reactor de lecho fluidizado, separación magnética de baja intensidad, húmeda, y separación magnética de alto gradiente de alta intensidad, seca, y lixiviación en HCl al 25% p/p a 105°C durante 4 horas, llevándose a cabo todas estas operaciones a escala de laboratorio. Después de la lixiviación, el lavado, la separación de sólidos/líquidos y el secado, se recuperaron 407 g de un material intermedio con una composición química mostrada en la Tabla 3. Después, el producto lixiviado se mezcló con los siguientes aditivos, en una proporción igual al 15% de la masa del concentrado lixiviado: 42 partes p/p de sulfato de sodio (Na_2SO_4), 40 partes p/p de carbonato de sodio (Na_2CO_3), 12 partes p/p de ácido fosfórico (H_3PO_4) y 6 partes p/p de cloruro de sodio (NaCl). La mezcla resultante se sometió a oxidación, que se llevó a cabo en forma continua en el mismo equipamiento y bajo las mismas condiciones experimentales detalladas en los ejemplos anteriores - tiempo de residencia de 60 minutos y temperatura de 1000°C . El producto oxidado se inactivó en agua y, después de las etapas de filtración y secado, se pasó a través del mismo separador magnético de alto gradiente y alta intensidad a escala de laboratorio referido en los ejemplos anteriores. La fracción magnética resultante se descartó, mientras que la fracción no magnética se transfirió a una etapa de lixiviación

final con HCl. Esta lixiviación se llevó a cabo en un equipamiento de laboratorio similar al descrito en los ejemplos anteriores, bajo las siguientes condiciones: concentración de HCl = 25% p/p, proporción de sólidos-líquidos = 1/2 p/p, temperatura = 105°C, tiempo = 4 horas. Después del lavado, la filtración y el secado del residuo de lixiviación, se recuperaron 304 g de un producto final que tenía la composición química mostrada en la Tabla 3. Puede observarse que la alternativa de llevar a cabo la separación magnética final antes de la segunda lixiviación, así como el uso de cloruro de sodio en la etapa de oxidación ha derivado en la producción de un rutilo sintético de alta pureza que tiene una calidad equivalente a los referidos en los ejemplos anteriores.

Tabla 3 - Ejemplo 3 - contenido (masa %) de los constituyentes principales de la mena en etapas diferentes del proceso de concentración

Material	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Masa, g	1000	658	629	407	304
TiO ₂	52,40	65,31	66,63	85,55	94,13
Fe (total)	15,95	11,87	11,33	4,12	< 1,40
Al ₂ O ₃	5,52	2,69	2,50	1,57	< 0,15
CaO	1,20	1,08	0,82	0,22	0,08
BaO	1,16	1,03	1,03	< 0,10	< 0,10
SrO	0,46	0,29	0,28	< 0,05	< 0,05
P ₂ O ₅	5,61	4,33	4,16	3,12	0,65
SiO ₂	1,20	0,78	0,40	0,97	0,49
MnO	0,94	0,81	0,81	0,25	0,10
CeO ₂	1,07	0,92	0,91	0,27	< 0,08
La ₂ O ₃	0,45	0,40	0,41	0,14	0,03
U(ppm)	119	> 150	> 150	> 150	43
Th (ppm)	441	474	465	227	54
(1) – concentrado mecánico					
(2) – concentrado después de la separación magnética de baja intensidad					
(3) - concentrado después de la separación magnética de alta intensidad					
(4) - concentrado después de la primera lixiviación con HCl					
(5) - rutilo sintético final					

Ejemplo 4

La secuencia de operaciones unitarias de este ejemplo es la de la Figura 3. Una muestra de 1000 gramos del mismo concentrado mecánico de anatasa referido en el Ejemplo 3 se sometió a la siguiente secuencia de operaciones unitarias: calcinación con flujo continuo de aire durante 15 minutos, reducción con H₂ durante 10 minutos, ambas a 500°C y en el mismo reactor de lecho fluidizado, y separación magnética de baja intensidad, húmeda, llevándose a cabo todas estas operaciones a escala de laboratorio. Después, la fracción no magnética de la separación de baja intensidad se alimentó a la separación por gravedad llevada a cabo en una plantilla centrífuga a escala de laboratorio. La fracción pesada recuperada de la plantilla, con una masa de 642 g, se sometió a lixiviación con HCl, llevada a cabo en el mismo equipamiento de laboratorio y bajo las mismas condiciones descritas en los ejemplos anteriores: concentración de HCl = 25% p/p, proporción de sólidos-líquidos = 1/2 p/p, temperatura = 105°C, tiempo = 4 horas. Después del lavado, la filtración y el secado, el residuo de lixiviación se sometió a oxidación en presencia de los mismos aditivos (mezcla de Na₂SO₄/Na₂CO₃/H₃PO₄), en las mismas proporciones relativas y cantidad mencionadas en los Ejemplos 1 y 2. Tal operación se llevó a cabo en el mismo equipamiento a escala de laboratorio descrito en los ejemplos anteriores. El producto oxidado, después de la inactivación en agua, se lixivó en HCl al 25% p/p, en una proporción de sólidos/líquidos de 1/2 p/p y una temperatura de 105°C, durante 4 horas, en un equipamiento de laboratorio similar al mencionado en los ejemplos anteriores. El residuo de lixiviación, después del lavado, la filtración y el secado, se sometió a una separación magnética de alta intensidad, de alto gradiente, en un equipamiento similar al descrito en los ejemplos anteriores. Como un resultado de esta operación, se obtuvieron dos productos: la fracción magnética, que tenía una masa de 11 g, que se descartó, y la fracción no magnética, con una masa de 301 g. Esta fracción no magnética corresponde al rutilo sintético de interés para los propósitos del procedimiento detallado en la presente. Puede observarse que el uso de la separación por gravedad, en lugar de la separación magnética de alta intensidad para la eliminación de impurezas ricas en silicatos, fosfatos secundarios, y minerales que contienen zirconio, uranio y torio, proporciona la recuperación de un rutilo sintético que exhibe la misma calidad de los productos mostrados en los ejemplos precedentes, esto es, una concentración alta de TiO₂ y un contenido bajo de contaminantes nocivos para el procedimiento de cloruro de la elaboración de pigmentos de dióxido de titanio.

ES 2 407 035 T3

Tabla 4 - Ejemplo 4 - contenido (masa %) del constituyente principal de la mena en etapas diferentes del procedimiento de concentración

	Material	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	Masa, g	1000	667	642	420	312	301
5	TiO ₂	52,40	65,60	66,40	85,10	91,80	92,30
	Fe (total)	15,95	10,90	11,60	3,52	< 1,40	< 1,40
	Al ₂ O ₃	5,52	2,20	2,00	0,88	< 0,15	< 0,15
	CaO	1,20	1,07	0,89	0,25	0,11	0,11
10	BaO	1,16	1,04	1,01	< 0,10	< 0,10	< 0,10
	SrO	0,46	0,29	0,29	< 0,05	< 0,05	< 0,05
	P ₂ O ₅	5,61	4,34	4,18	3,41	0,78	0,75
	SiO ₂	1,20	0,84	0,35	0,83	0,96	0,95
15	MnO	0,94	0,77	0,85	0,20	0,06	0,06
	CeO ₂	1,07	0,94	0,87	0,32	< 0,08	< 0,08
	La ₂ O ₃	0,45	0,40	0,42	0,10	0,04	0,04
	U (ppm)	119	108	106	> 150	58	52
20	Th (ppm)	441	479	468	199	63	49
(1) – concentrado mecánico (2) – concentrado después de la separación magnética de baja intensidad (3) - concentrado después de la separación por gravedad (4) - concentrado después de la primera lixiviación con HCl (5) - concentrado después de la segunda lixiviación con HCl (6) - rutilo sintético final							

REIVINDICACIONES

1. "Un procedimiento para el enriquecimiento de concentrados mecánicos de anatasa para obtener rutilo sintético con contenidos bajos de tierras raras y elementos radioactivos", **caracterizado porque** comprende la siguiente secuencia de operaciones unitarias: la calcinación (1) del concentrado de anatasa en un lecho fluidizado u horno giratorio, a una temperatura entre 400°C y 600°C, durante un período de tiempo de 15 a 60 minutos, en la que óxidos de hierro hidratados se convierten en hematita tras de la retirada del agua para hidratación, proporcionando una reducción en el tiempo requerido para la próxima etapa; la reducción (2) del producto calcinado, en un lecho fluidizado u horno giratorio, a una temperatura entre 400°C y 600°C, durante un período de tiempo de 5 a 30 minutos, por el uso, como un agente reductor, de hidrógeno, gas natural o cualquier reductor basado en carbono, tal como coque metalúrgico, carbón vegetal, coque de petróleo, grafito, entre otros, cuyo resultado es la transformación de la hematita en magnetita; la separación magnética de baja intensidad seca o húmeda (3) del producto terminado, en separadores magnéticos proporcionados con imanes permanentes y tambores, en la que la intensidad del campo oscila de 600 a 800 Gauss, en la que la fracción magnética generada en la etapa de reducción se descarta; la separación magnética de alto gradiente de alta intensidad, seca (4) de la fracción no magnética de la separación de baja intensidad, en separadores de tambor o rodillo con un imán permanente de tierras raras, en la que el campo magnético oscila de 10000 a 15000 Gauss, extrayendo silicatos, fosfatos secundarios, monacita, calcirita, zircolinita y minerales que contienen uranio y torio; la lixiviación (5) de la fracción magnética de alta intensidad en tanques agitados o columnas de lecho fluidizado, con una solución de HCl al 20-25% p/p, en una proporción de sólidos-líquidos de 1:2 p/p, a una temperatura entre 90°C y 107°C, y durante un tiempo de residencia de lixiviación de 2 (dos) a 4 (cuatro) horas, promoviendo la solubilización de impurezas ricas en hierro, aluminio, fosfatos, magnesio, bario, calcio, estroncio, tierras raras, uranio y torio; la filtración del producto lixiviado en un filtro de banda; el secado del producto filtrado en un secador giratorio o de lecho fluidizado; la oxidación (6) del producto seco en un horno giratorio o en un reactor de lecho fluidizado, en un intervalo de temperatura de 900°C a 1200°C, en presencia de una mezcla de las siguientes sustancias: sulfatos de metales alcalinos (principalmente litio, sodio y potasio), carbonatos de metales alcalinos (principalmente litio, sodio y potasio), ácido fosfórico (H₃PO₄) y, eventualmente, cloruro de sodio; la inactivación del producto oxidado en agua o aire comprimido, en un enfriador de tambor o por inmersión en agua; la lixiviación (7) del producto inactivado en tanques agitados o columnas, en una manera tal que dicha lixiviación pueda llevarse a cabo por el uso de cualquiera de ácido clorhídrico (HCl) al 25,0% (p/p), en una proporción de sólidos-líquidos de 1:2 p/p, en un intervalo de temperatura de 90°C a 107°C, durante 2 (dos) a 4 (cuatro) horas, o ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 55,0% (p/p), en una proporción de sólidos-líquidos de 1:2 p/p, durante 2 (dos) a 4 (cuatro) horas, a una temperatura de 135°C; la filtración del producto de la segunda lixiviación (7) en un filtro de banda; el secado del producto filtrado en un secador giratorio o de lecho fluidizado; y finalmente la separación magnética de alto gradiente de alta intensidad, seca (8) del producto de la segunda lixiviación en separadores de tambor o rodillo con imán permanente de tierras raras (10000 a 15000 Gauss), descartando la fracción magnética y recuperando la fracción no magnética como el producto final (P), esto es, el rutilo sintético de interés.
2. "Un procedimiento para el enriquecimiento de concentrados mecánicos de anatasa para obtener rutilo sintético con contenidos bajos de tierras raras y elementos radioactivos", de acuerdo con las reivindicación 1, **caracterizado por** el hecho de que la separación magnética de alto gradiente de alta intensidad, seca, final (8) puede llevarse a cabo después de la etapa de oxidación (6), descartando la fracción magnética y recuperando la fracción no magnética, que se dirige a una segunda lixiviación (7).
3. "Un procedimiento para el enriquecimiento de concentrados mecánicos de anatasa para obtener rutilo sintético con contenidos bajos de tierras raras y elementos radioactivos", de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado por** el hecho de que la separación de impurezas ricas en hierro, silicatos, fosfatos secundarios, monacita, calcirita, zircolinita y minerales que contienen uranio y torio después de la etapa de reducción se lleva a cabo por medio del uso secuencial de operaciones de separación magnética de baja intensidad (4) y separación por gravedad (9), prefiriéndose llevar a cabo la última en plantillas centrífugas.
4. "Un procedimiento para el enriquecimiento de concentrados mecánicos de anatasa para obtener rutilo sintético con contenidos bajos de tierras raras y elementos radioactivos", de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 y 3, **caracterizado por** el hecho de que la etapa de calcinación (1) se lleva a cabo en una atmósfera rica en aire u oxígeno, en un intervalo de temperatura de 400 a 600°C, preferiblemente de 500°C, durante 15 a 60 minutos, preferiblemente 15 minutos.
5. "Un procedimiento para el enriquecimiento de concentrados mecánicos de anatasa para obtener rutilo sintético con contenidos bajos de tierras raras y elementos radioactivos", de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4, **caracterizado por** el hecho de que la etapa de oxidación a alta temperatura del producto de la primera lixiviación (5) se lleva a cabo en una atmósfera rica en aire u oxígeno, en presencia de una mezcla con 35 a 45 partes en peso de sulfatos de metales alcalinos (principalmente litio, sodio y potasio), 35 a 45 partes en peso de carbonatos de metales alcalinos (principalmente litio, sodio y potasio) y 10 a 30 partes en peso de ácido fosfórico (H₃PO₄).
6. "Un procedimiento para el enriquecimiento de concentrados mecánicos de anatasa para obtener rutilo sintético con contenidos bajos de tierras raras y elementos radioactivos", de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5,

caracterizado por el hecho de que la mezcla aditiva en la etapa de oxidación (6), incluye hasta 10 partes en peso de cloruro de sodio (NaCl).

5 7. "Un procedimiento para el enriquecimiento de concentrados mecánicos de anatasa para obtener rutilo sintético con contenidos bajos de tierras raras y elementos radioactivos", de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6, **caracterizado por** el hecho de que la mezcla de aditivos utilizada está presente en una cantidad equivalente a 5 a 20% de la masa de la alimentación de concentrados en esta etapa, preferiblemente 10 a 15%.

10 8. "Un procedimiento para el enriquecimiento de concentrados mecánicos de anatasa para obtener rutilo sintético con contenidos bajos de tierras raras y elementos radioactivos", de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7, **caracterizado por** el hecho de que la etapa de oxidación (6) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 900°C y 1200°C, preferiblemente de 1000°C a 1100°C.

9. "Un procedimiento para el enriquecimiento de concentrados mecánicos de anatasa para obtener rutilo sintético con contenidos bajos de tierras raras y elementos radioactivos", de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8, **caracterizado por** el hecho de que la etapa de oxidación a alta temperatura (6) de carga de mena/aditivo se lleva a cabo a un tiempo de residencia de 15 a 120 minutos, preferiblemente de 30 a 60 minutos.

15 10. "Un procedimiento para el enriquecimiento de concentrados mecánicos de anatasa para obtener rutilo sintético con contenidos bajos de tierras raras y elementos radioactivos", de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9, **caracterizado por** el hecho de que la etapa de lixiviación (7) después de la oxidación a alta temperatura (6) se lleva a cabo por el uso de ácido clorhídrico en un intervalo de concentración de HCl al 20 a 30% (p/p), preferiblemente al 25%, durante un tiempo de 2 (dos) a 6 (seis) horas, preferiblemente 4 (cuatro) horas, en un intervalo de temperatura de 90°C a 107°C, preferiblemente 105°C.

20 11. "Un procedimiento para el enriquecimiento de concentrados mecánicos de anatasa para obtener rutilo sintético con contenidos bajos de tierras raras y elementos radioactivos", de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10, **caracterizado por** el hecho de que la etapa de lixiviación (7) después de la oxidación a alta temperatura (6) se lleva a cabo usando ácido sulfúrico, en un intervalo de concentración de H₂SO₄ del 30 al 60%, preferiblemente al 55%, durante un tiempo de 2 (dos) a 6 (seis) horas, preferiblemente 4 (cuatro) horas, en un intervalo de temperatura de 110°C a 140°C, preferiblemente 135°C.

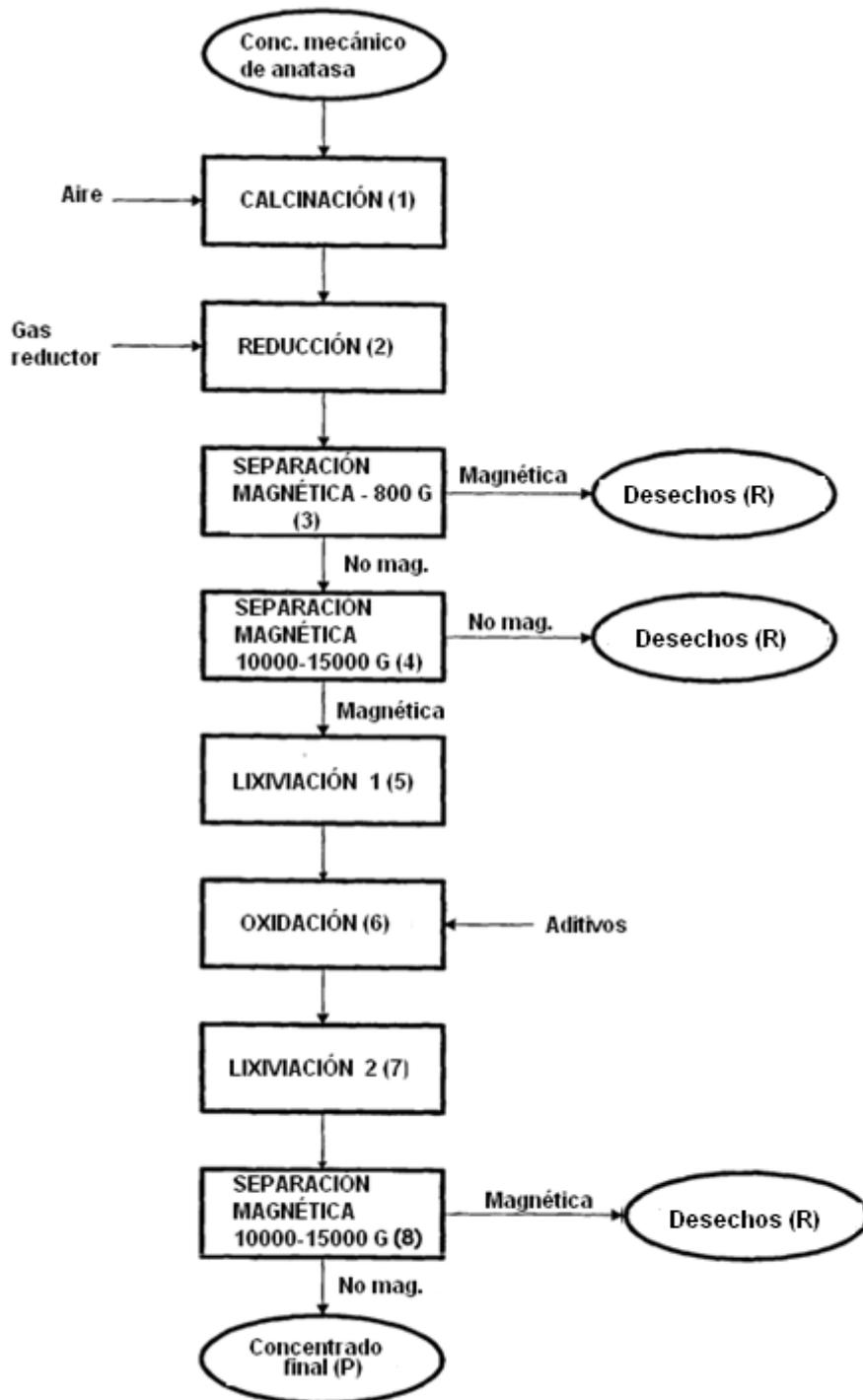


FIGURA 1

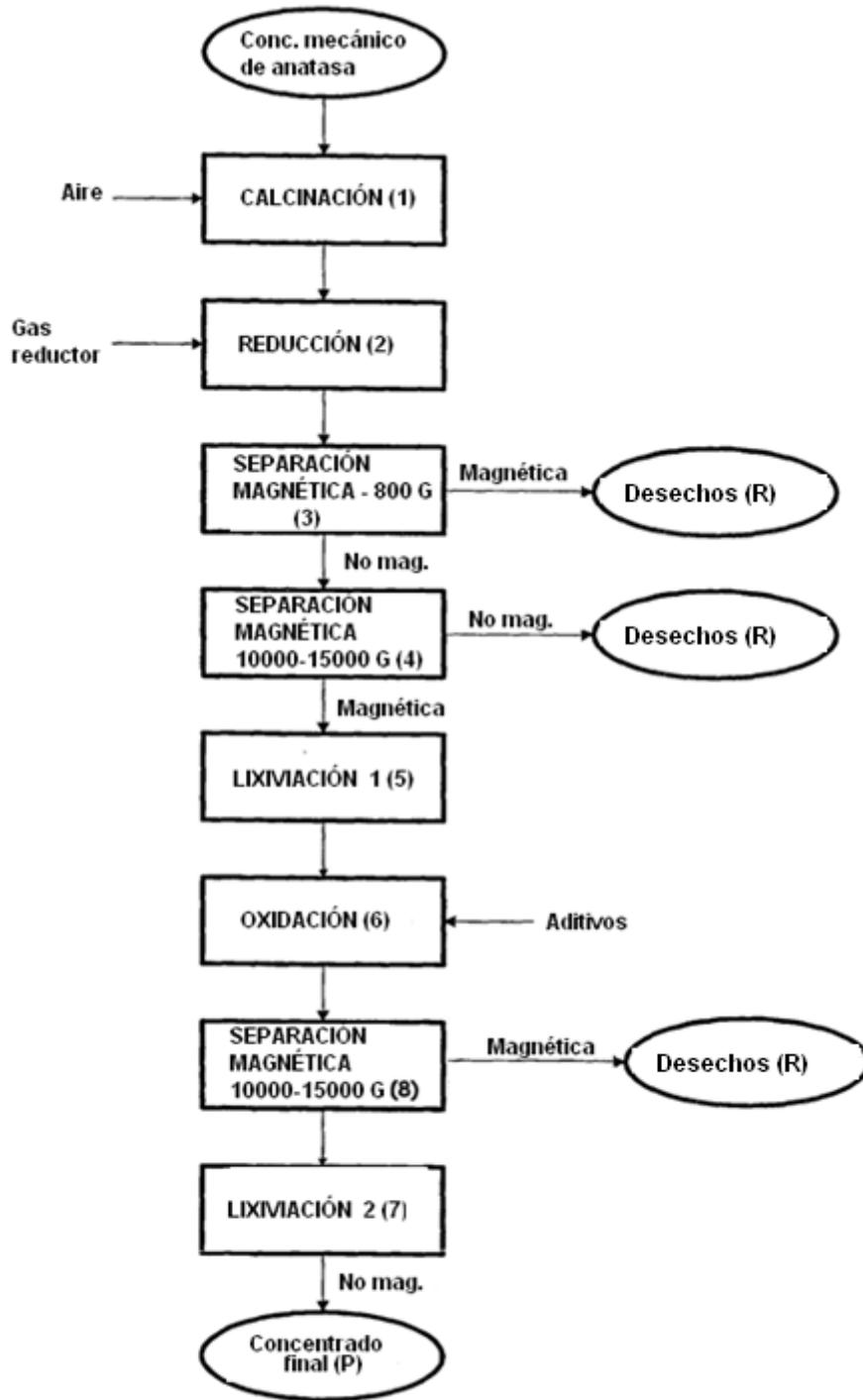


FIGURA 2

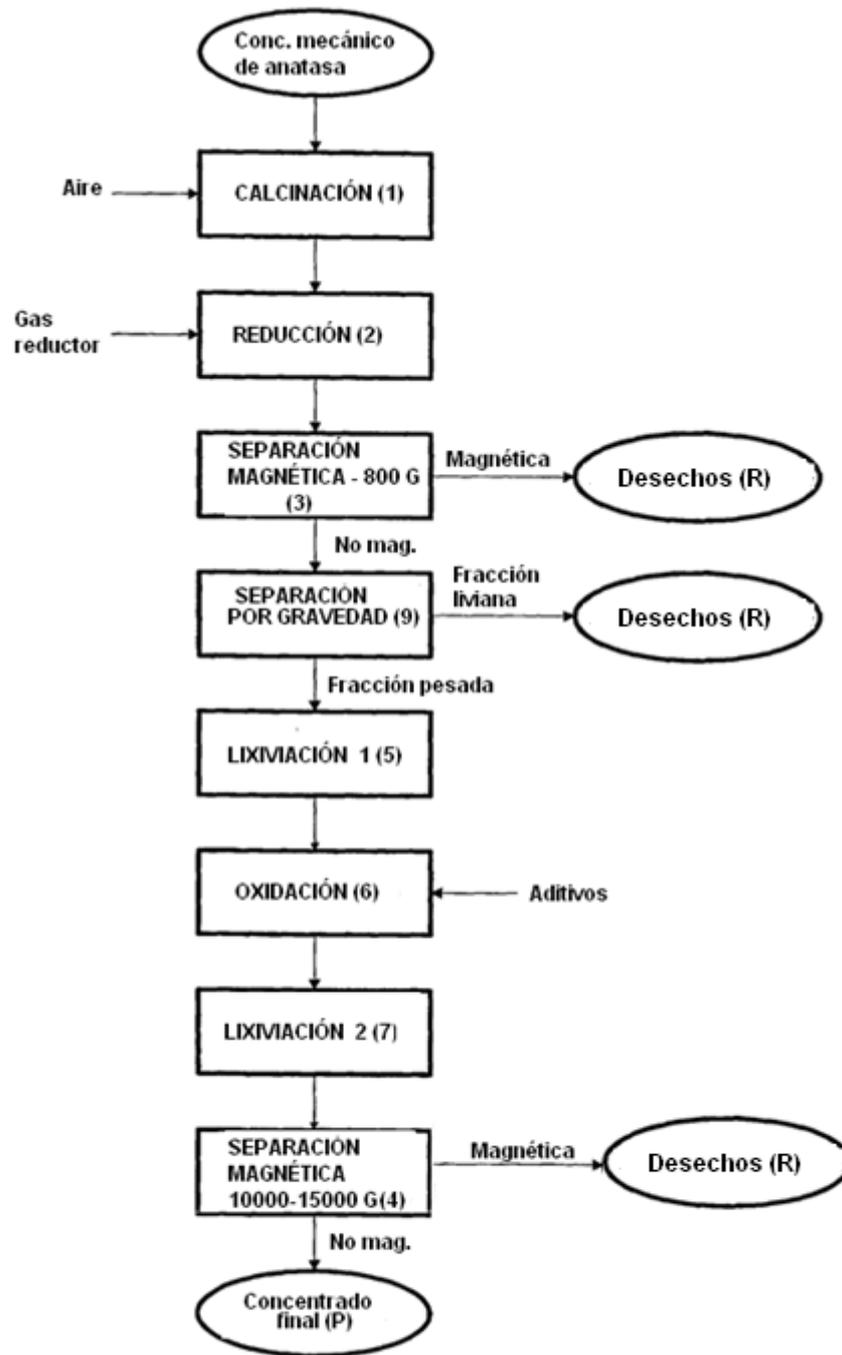


FIGURA 3