

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 454 173**

51 Int. Cl.:

**C22B 3/08** (2006.01)

**C22B 3/46** (2006.01)

**C22B 3/44** (2006.01)

**C22B 34/12** (2006.01)

**C22B 3/22** (2006.01)

**C01G 23/053** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2007 E 07815203 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 2064356**

54 Título: **Proceso al sulfato.**

30 Prioridad:

**06.09.2006 AU 2006904885 P**

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

**09.04.2014**

73 Titular/es:

**BHP BILLITON INNOVATION PTY LTD (100.0%)  
180 LONSDALE STREET  
MELBOURNE, VICTORIA 3000, AU**

72 Inventor/es:

**ROCHE, ERIC, GIRVAN;  
PRASAD, JAIDEV;  
GRAZIER, PHILIP, E. y  
STUART, ALAN, DAVID**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 454 173 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**

Proceso al sulfato.

5 La presente invención se refiere a un proceso para producir dióxido de titanio a partir de un material titanífero.

En esta memoria debe entenderse que el término material "titanífero" significa un material que contiene titanio, con inclusión a modo de ejemplo de minerales, concentrados de mineral, y escorias titaníferas.

10 La presente invención se refiere particularmente al proceso al sulfato para producción de dióxido de titanio a partir de un material titanífero.

US 3.689.219 da a conocer un proceso de precipitación de  $H_2TiO_3$ .

15 La Solicitud Internacional WO 2005/038060 (número de solicitud PCT/AU2004/001421) a nombre de la solicitante describe una invención de un proceso al sulfato hecha por la solicitante.

20 En términos generales, la Solicitud Internacional WO 2005/038060 (número de solicitud PCT/AU2004/001421) describe y reivindica un proceso al sulfato para producción de dióxido de titanio a partir de un material titanífero (tal como un material titanífero que contiene hierro; tal como ilmenita -  $FeTiO_3$  o  $FeO \cdot TiO_2$ ) del tipo que incluye los pasos de:

25 (a) lixiviación de un material titanífero sólido con una solución de lixiviación que contiene ácido sulfúrico y formar una solución de proceso que incluye una solución ácida de sulfato de titanilo ( $TiOSO_4$ ) y sulfato de hierro ( $FeSO_4$ );

(b) separación de la solución de proceso y una fase sólida residual del paso de lixiviación (a);

30 (c) precipitación de sulfato de titanilo de la solución de proceso del paso (b);

(d) separación del sulfato de titanilo precipitado de la solución de proceso;

(e) tratamiento del sulfato de titanilo precipitado y producción de una solución que contiene sulfato de titanilo;

35 (f) hidrólisis del sulfato de titanilo en la solución y formación de una fase sólida que contiene óxidos de titanio hidratados y una fase líquida;

(g) separación de la fase sólida que contiene óxidos de titanio hidratados y la fase líquida; y

40 (h) calcinación de la fase sólida del paso (g) y formación de dióxido de titanio.

Adicionalmente, el proceso al sulfato descrito y reivindicado en la Solicitud Internacional WO 2005/038060 (número de solicitud PCT/AU2004/001421) incluye un paso (i) de eliminación de sulfato de hierro de la solución de proceso del paso (b) y/o la solución de proceso empobrecida del paso (d).

45 En esta memoria debe entenderse que el término "óxidos de titanio hidratados" incluye, a modo de ejemplo, compuestos que tienen la fórmula  $TiO_2 \cdot 2H_2O$  y  $TiO_2H_2O$ .

50 Adicionalmente, en esta memoria debe entenderse que el término "óxidos de titanio hidratados" incluye compuestos que se describen en la literatura técnica como hidróxido de titanio ( $Ti(OH)_4$ ).

En esta memoria debe entenderse que las concentraciones de metales mencionadas anteriormente se determinan por Espectroscopia de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP) (todos los metales) o por titulación (en los casos de Ti y Fe - ferroso y férrico).

55 La solicitante ha llevado a cabo trabajos de investigación adicionales acerca del proceso al sulfato descrito y reivindicado en la Solicitud Internacional WO 2005/038060 (número de solicitud PCT/AU2004/001421) desde la fecha de prioridad de 17 de octubre de 2003 de la Solicitud Internacional, y ha identificado cierto número de características que no se describen en la Solicitud Internacional y que son importantes, por separado y en combinación, con objeto de realizar eficazmente el proceso.

60 Las solicitudes internacionales WO 2006/105611 (número de solicitud PCT/AU2006/000468), WO 2006/105612 (número de solicitud PCT/AU2006/000469), WO 2006/105613 (número de solicitud PCT/AU2006/000470), y WO

2006/105614 (número de solicitud PCT/AU2006/000471) a nombre de la solicitante describen y reivindican invenciones que se refieren a cierto número de estas características.

La presente invención es una invención que se refiere a otra de estas características.

La presente invención se refiere a la reología de los precipitados de sulfato de titanilo que se forman en el paso de precipitación del sulfato de titanilo (c).

Los precipitados tienden a formarse como agujas largas (que tienen típicamente una ratio de dimensiones de 100:1, es decir 100  $\mu\text{m}$  de longitud por 1  $\mu\text{m}$  de anchura). La morfología de tipo acicular causa problemas de reología importantes en el paso de precipitación del sulfato de titanilo (c) y en la manipulación subsiguiente de los precipitados. A modo de ejemplo, incluso cargas muy bajas de sólidos pueden dar como resultado lechadas semejantes a papillas que se resisten al bombeo y la agitación. Como consecuencia, el paso de precipitación del sulfato de titanilo (c) se ha considerado como un potencial cuello de botella en el proceso, siendo susceptibles de manipulación únicamente las densidades de sólidos bajas.

La solicitante ha encontrado que es posible mejorar significativamente la manipulación y otras propiedades de los precipitados sometiendo los precipitados a una acción de cizalladura, como se describe en esta memoria, durante el curso de la precipitación del sulfato de titanilo a partir de una lechada o después que se ha completado la precipitación.

De acuerdo con ello, en términos amplios, la presente invención proporciona un proceso al sulfato para producción de dióxido de titanio a partir de un material titanífero (tal como un material titanífero que contiene hierro, tal como la ilmenita) que incluye un paso de precipitación de sulfato de titanilo a partir de una solución de proceso que contiene sulfato de titanilo producida en el proceso que se caracteriza por sometimiento de los precipitados a una acción de cizalladura durante el curso de la precipitación del sulfato de titanilo a partir de la solución de proceso o después que se ha completado la precipitación.

Dicho de otro modo, en términos amplios, la presente invención proporciona un proceso al sulfato para producción de dióxido de titanio a partir de un material titanífero (tal como un material titanífero que contiene hierro tal como la ilmenita) que incluye los pasos de:

(a) lixiviación de un material titanífero sólido con una solución de lixiviación que contiene ácido sulfúrico y formación de una solución de proceso que incluye una solución ácida de sulfato de titanilo ( $\text{TiOSO}_4$ ) y sulfato de hierro ( $\text{FeSO}_4$ );

(b) separación de la solución de proceso y una fase sólida residual del paso de lixiviación (a);

(c) precipitación del sulfato de titanilo a partir de la solución de proceso del paso (b), encontrándose el sulfato de titanilo precipitado en forma de miembros alargados con una ratio de dimensiones menor que 100:1;

(d) separación del sulfato de titanilo precipitado de la solución de proceso, encontrándose el sulfato de titanilo precipitado en forma de miembros alargados con una ratio de dimensiones menor que 100:1;

(e) tratamiento del sulfato de titanilo precipitado y producción de una solución que contiene sulfato de titanilo;

(f) hidrólisis del sulfato de titanilo en la solución y formación de una fase sólida que contiene óxidos de titanio hidratados y una fase líquida;

(g) separación de la fase sólida que contiene óxidos de titanio hidratados y la fase líquida; y

(h) calcinación de la fase sólida del paso (g) y formación de dióxido de titanio; y

en donde el paso de precipitación del sulfato de titanilo (c) incluye someter el sulfato de titanilo precipitado a una acción de cizalladura durante el curso de la precipitación del sulfato de titanilo a partir de la solución de proceso o después que se ha completado la precipitación.

En esta memoria debe entenderse que el término "acción de cizalladura" significa un proceso o acción mecánico(a) que directa o indirectamente causa la rotura o la atrición de las partículas o limita el crecimiento de las partículas.

Una realización de la presente invención imparte la acción de cizalladura durante la precipitación del sulfato de titanilo a partir de la solución de proceso.

En esta realización, dicha acción de cizalladura es impartida por medio de uno o más agitadores de atrición que operan a un número suficiente de revoluciones por minuto para impartir cizalladura. Un diseño del tipo de la turbina Smith que opera con una velocidad periférica de 3-5 m/s es un ejemplo de un agitador adecuado de cizalladura alta.

5 La acción de cizalladura puede ser impartida durante una parte o el total del periodo de tiempo en el que se produce la precipitación del sulfato de titanilo a partir de la solución de proceso.

La intensidad de la acción de cizalladura puede hacerse variar durante el periodo de tiempo en el cual tiene lugar la precipitación del sulfato de titanilo a partir de la solución de proceso.

10 Otra realización de la presente invención imparte la acción de cizalladura al sulfato de titanilo precipitado después que se ha completado la precipitación.

15 La acción de cizalladura puede conseguirse sometiendo el sulfato de titanilo precipitado a condiciones de cizalladura alta utilizando un mezclador de cizalladura alta o agitador de atrición, por ejemplo un reactor de tanque agitado equipado con una turbina de tipo Smith que opera con una velocidad periférica que excede de 3 m/s.

20 La acción de cizalladura puede impartirse también al sulfato de titanilo precipitado haciendo pasar el sulfato de titanilo precipitado a través de una bomba que imparte cizalladura, por ejemplo una bomba centrífuga equipada con un rotor que imparte cizalladura a la lechada durante el bombeo.

25 La acción de cizalladura puede impartirse también al sulfato de titanilo precipitado haciendo pasar el sulfato de titanilo precipitado por ejemplo por medio de una bomba, a través de un dispositivo que imparte cizalladura al sulfato de titanilo precipitado al pasar a través del dispositivo, por ejemplo una estrangulación.

Preferiblemente, el paso de precipitación de titanilo (c) se efectúa a una temperatura de al menos 90°C.

Preferiblemente, el paso de precipitación de titanilo (c) se lleva a cabo a una temperatura inferior a 140°C.

30 Particularmente, se prefiere que el paso de precipitación de titanilo (c) se lleve a cabo a una temperatura comprendida en un intervalo de 100-120°C.

35 Preferiblemente, el paso de precipitación de titanilo (c) produce una lechada bombeable del sulfato de titanilo precipitado en la solución de proceso y la carga de sólidos en la lechada es al menos 5% en peso del peso total de la lechada.

40 En esta memoria debe entenderse que el término "lechada bombeable" significa que la lechada puede ser bombeada utilizando bombas de lechada que manipulan materiales estándar y puede filtrarse con equipo de filtración a presión convencional. A modo de contexto, si bien precipitados con ratios de dimensiones de al menos 100:1 que se forman sin cizalladura de acuerdo con la presente invención pueden conformarse en lechadas que tienen cargas de sólidos de al menos 5% en peso, las lechadas no pueden bombearse o filtrarse eficazmente.

De modo más preferible, la carga de sólidos de la lechada bombeable es al menos 7% en peso.

45 Se prefiere particularmente que la carga de sólidos de la lechada bombeable sea al menos 9% en peso.

El paso de precipitación de titanilo (c) produce una solución que contiene ácido sulfúrico y el proceso puede incluir la utilización de la solución en el paso de lixiviación (a).

50 Preferiblemente, el proceso incluye suministrar la solución de proceso separada del paso (b) y/o la fase líquida separada del paso (g) al paso de lixiviación (a).

55 De acuerdo con la presente invención, se proporciona también un proceso al sulfato para producción de dióxido de titanio a partir de un material titanífero (tal como un material titanífero que contiene hierro tal como ilmenita) que incluye un paso de precipitación de sulfato de titanilo a partir de una solución de proceso que contiene sulfato de titanilo producida en el proceso, que se caracteriza por someter los precipitados a una acción de cizalladura durante el curso de la precipitación del sulfato de titanilo a partir de la solución de proceso o después que se ha completado la precipitación, encontrándose el sulfato de titanilo precipitado en la forma de miembros alargados con una ratio de dimensiones inferior a 100:1.

60 De acuerdo con la presente invención, se proporciona también un producto de sulfato de titanilo producido en el paso (c) del proceso arriba descrito, producto que se encuentra en la forma de sulfato de titanilo precipitado que se ha sometido a un acción de cizalladura durante el curso de la precipitación del sulfato de titanilo a partir de una solución de proceso o después que se ha completado la precipitación, encontrándose el producto en la forma de

miembros alargados con una ratio de dimensiones menor que 100:1, siendo la ratio de dimensiones una ratio de longitud a anchura.

Preferiblemente, los miembros alargados tienen una ratio de dimensiones menor que 70:1.

Más preferiblemente, los miembros alargados tienen una ratio de dimensiones menor que 50:1.

Se prefiere particularmente que los miembros alargados tengan una ratio de dimensiones comprendida en un intervalo de 25:1 a 30:1.

El proceso de la presente invención incluye las reacciones típicas siguientes:

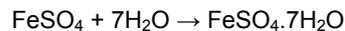
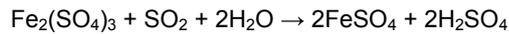
Lixiviación:



Reducción férrica:



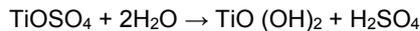
Cristalización del sulfato ferroso:



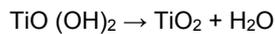
Precipitación del sulfato de titanilo:



Hidrólisis:



Calcinación:



La solicitante ha realizado trabajos experimentales en escala de laboratorio y escala de planta piloto en relación con el proceso arriba descrito.

El proceso al sulfato de la presente invención se describe adicionalmente a continuación a modo de ejemplo únicamente con referencia a los dibujos que se adjuntan, en los cuales:

La Figura 1 es un diagrama de flujo de una realización del proceso al sulfato de la presente invención.

La Figura 2 es un gráfico de tensión crítica de flujo frente a carga de sólidos para las muestras cizalladas y no cizalladas producidas en el Ejemplo 2;

La Figura 3 es un gráfico de la distribución de tamaños de partícula para las muestras cizalladas y no cizalladas producidas en el Ejemplo 2;

La Figura 4 es un gráfico de tensión de cizalladura frente a intensidad de cizalladura para las muestras producidas en el Ejemplo 3.

El diagrama de flujo de la Figura 1 incluye los pasos principales siguientes:

5

(a) lixiviación;

(b) reducción del ion férrico;

10

(c) cristalización del sulfato ferroso ("caparrosa");

(d) cristalización del sulfato de titanilo;

15

(e) disolución del titanio;

(f) hidrólisis para pigmento;

(g) blanqueo;

20

(h) calcinación; y

(i) acabado.

Cada uno de los pasos (a) a (i) anteriores se describe más adelante sucesivamente en esta memoria.

25

La descripción que sigue se hace en el contexto de la producción de dióxido de titanio a partir de un material titanífero en forma de ilmenita. La presente invención no está limitada a este material titanífero.

30

Con referencia al diagrama de flujo de la Figura 1, la ilmenita seca procedente de un área de almacenamiento se trata previamente en un paso de pre-tratamiento 1, tal como el proceso de pre-tratamiento de ilmenita descrito y reivindicado en la Solicitud Internacional WO 2005/090619 (número de solicitud PCT/AU2005/000387) en nombre de la solicitante. Alternativamente, la ilmenita puede tratarse previamente por un proceso convencional tal como trituración.

35

(a) Paso de Lixiviación

La ilmenita pretratada se envía luego al paso de lixiviación.

40

El paso de lixiviación incluye dos etapas de lixiviación realizadas en tanques separados 3, 5.

Cada etapa de lixiviación se lleva a cabo en un solo tanque 3, 5 como se indica en el diagrama de flujo o en tanques múltiples (no representados) dispuestos en serie.

45

Las etapas de lixiviación pueden tener lugar en paralelo como se muestra en el diagrama de flujo, o en contracorriente.

50

Las fuentes de ácido que siguen se añaden a ambas etapas de lixiviación: ácido sulfúrico fresco al 98%, filtrado que contiene 35-50% ácido sulfúrico procedente de pasos aguas abajo en el proceso, y ácido recuperado que contiene 20-30% ácido sulfúrico procedente de pasos aguas abajo en el proceso.

55

Los tanques de lixiviación 3, 5 son tanques agitados simples. El plástico reforzado con fibras (FRP) es adecuado para las partes húmedas. Otros materiales adecuados son briquetas y losetas ácidas.

60

La lechada de lixiviación descargada del tanque 3 se suministra a un filtro 7 y se lava con agua. El filtrado procedente del filtro 7, preferiblemente un filtro de presión, forma una solución de proceso y se suministra por una línea 9 a un paso de reducción del ion férrico 17 descrito más adelante en esta memoria. La torta de filtración procedente del filtro 7 se suministra al tanque de lixiviación 5 y se lixivia en el tanque. La lechada de lixiviación descargada del tanque 5 se suministra a un filtro 13 y se lava con agua. El filtrado procedente del filtro 13, preferiblemente un filtro de presión, forma una solución de proceso y se suministra por una línea 15 al paso de reducción 17. La torta de filtración procedente del filtro 13 se neutraliza con cal y se elimina como un producto de desecho.

Las condiciones de proceso en el paso de lixiviación se controlan para dar soluciones de proceso de aproximadamente 40 g/l Ti, 90-100 g/l Fe y 400-450 g/l ácido en las líneas 9 y 15. Éstas son las concentraciones preferidas de Fe y Ti que evitan que el sulfato ferroso o el sulfato de titanilo precipiten prematuramente.

- 5 La lixiviación alcanza aproximadamente 50-60% en la primera etapa, aumentando hasta aproximadamente 80% globalmente al final de la segunda etapa. Son factibles extracciones mayores con lixiviación adicional.

10 La baja acidez en las etapas de lixiviación puede causar la hidrólisis y precipitación prematura de  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ . Típicamente, esto llega a ser importante por debajo de aproximadamente 425 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Por encima de 450 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , es asimismo posible cristalizar prematuramente sulfato de titanilo dihidratado  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

(b) Paso de Reducción del Ion Férrico

15 El propósito del paso 17 de reducción del ion férrico consiste en eliminar iones férricos de la solución de proceso suministrada desde el paso de lixiviación antes del paso de precipitación del sulfato de titanilo.

20 La solicitante ha encontrado que los iones férricos precipitan y tienden a ser arrastrados con el precipitado de sulfato de titanilo intermedio a los pasos subsiguientes del proceso, y tienen un efecto adverso sobre estos pasos de proceso y sobre la calidad del producto final. Por tanto, teniendo en cuenta la co-precipitación de iones férricos y sulfato de titanilo, es deseable eliminar los iones férricos antes del paso de precipitación del sulfato de titanilo.

25 La reducción del ión férrico se consigue por tratamiento de la solución de proceso durante el paso de lixiviación con un reductor adecuado, tal como uno cualquiera o más de iones  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{SO}_2$  gaseoso,  $\text{H}_2$  gaseoso, polvo de Zn, polvo de Al y chatarra de hierro, y conversión de los iones férricos en iones ferrosos.

La solicitante ha llevado a cabo trabajos experimentales que han establecido que el  $\text{SO}_2$  gaseoso y la chatarra de hierro pueden reducir los iones férricos a iones ferrosos en soluciones de proceso que contienen sulfato de titanilo producidas por lixiviación de la ilmenita con ácido sulfúrico.

30 Específicamente, el trabajo experimental estableció que:

- Los iones férricos pueden reducirse a iones ferrosos con  $\text{SO}_2$ .
- El carbono activado es un catalizador eficaz para aumentar la velocidad de reacción.
- El carbono activado puede añadirse directamente a una solución de proceso, similar al proceso de Carbón en Pasta utilizado en la recuperación del oro, o puede estar contenido en una columna a través de la cual pasa la solución de proceso si la solución de proceso no contiene una cantidad importante de sólidos.
- La concentración de ácido en la solución de proceso aumenta con la reducción por  $\text{SO}_2$  de los iones férricos.
- El ácido producido en la reducción por  $\text{SO}_2$  de los iones férricos puede utilizarse en la lixiviación de la ilmenita.
- Los iones férricos pueden reducirse a iones ferrosos y el  $\text{Ti}^{4+}$  puede reducirse a  $\text{Ti}^{3+}$  con hierro metálico, por ejemplo en la forma de chatarra de hierro.
- El hierro en solución aumenta aproximadamente en 30 g/l y el ácido disminuye en 60 g/l, cuando se utiliza hierro metálico en la forma de chatarra de hierro.

50 El trabajo experimental incluía también experimentos para optimizar la reducción con  $\text{SO}_2$  y chatarra de hierro variando las condiciones iniciales de química y temperatura. Para el sistema de  $\text{SO}_2$ , se estudiaron la dispersión del gas y las velocidades de adsorción así como las velocidades de reacción en la columna de carbono activado. Para el sistema de chatarra de hierro, se estudiaron los efectos de temperatura, concentración de ácido, y velocidad de flujo.

55 La solicitante cree en esta etapa que una opción de proceso preferida para una solución de proceso procedente del paso de lixiviación incluye la utilización de  $\text{SO}_2$  para reducir la mayor parte de los iones férricos en una solución de proceso a iones ferrosos y después de ello, en caso requerido, la utilización de hierro por ejemplo en la forma de chatarra de hierro para reducir los iones férricos remanentes y proporcionar aproximadamente 0-1 g/l  $\text{Fe}^{3+}$  en solución.

60 Más específicamente, la opción de proceso preferida incluye la de dispersar  $\text{SO}_2$  en la solución de proceso para cargar la solución de proceso con una cantidad estequiométrica de  $\text{SO}_2$  para reacción con los iones férricos y reducir los iones férricos a iones ferrosos, hacer pasar la solución a través de una columna de carbono activado, borbotear

con nitrógeno o aire la solución para eliminar cualquier cantidad de SO<sub>2</sub> que no haya reaccionado, y en caso necesario poner en contacto la solución con chatarra de hierro para reducir cualesquiera iones férricos remanentes.

5 La solución procedente del borboteador puede requerir enfriamiento a temperaturas inferiores a 50°C a fin de prevenir la pasivación de la chatarra de hierro en la etapa siguiente.

El paso de contacto con la chatarra de hierro puede incluir la bajada y retirada de balas de chatarra de hierro exenta de estaño en y desde un tanque que contiene la solución para controlar la cantidad de Fe<sup>3+</sup> en solución.

10 El paso de retirada del ion férrico podría realizarse antes del paso de precipitación de la caparrosa expuesto más adelante en la sección (c) que elimina el hierro, o después del paso de precipitación de la caparrosa donde se requiere el ácido en exceso para el paso de precipitación del sulfato de titanilo.

15 Una opción alternativa del proceso consiste en incluir los pasos de dispersión de SO<sub>2</sub> en la solución de proceso a medida que la solución entra por la base de una columna de carbono activado, seguido por borboteo de nitrógeno o aire a través de la solución para eliminar cualquier SO<sub>2</sub> que no haya reaccionado. En esta opción del proceso, la solución podría contener 0-1 g/l Fe<sup>3+</sup> y no se trataría ulteriormente para reducción del ion férrico.

20 La solicitante ha encontrado que es ventajoso parar la reducción de tal modo que casi la totalidad de los iones férricos se hayan reducido al estado ferroso, sin generación de cantidad alguna de titanio trivalente libre. Esto minimiza la coprecipitación del vanadio con el compuesto intermedio de sulfato de titanilo, y la contaminación indeseable de la solución de titanilo resultante con vanadio.

(c) Paso de Precipitación del Sulfato Ferroso

25 Prácticamente todo el hierro en solución abandona finalmente el circuito en forma de cristales verdes de sulfato ferroso, típicamente sulfato ferroso heptahidratado (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), en un paso 19 de cristalización de sulfato ferroso, es decir caparrosa.

30 Se rechaza también una cantidad importante de agua del proceso en el sulfato ferroso. Esto permite la recuperación y el reciclado de ácido de concentración media del paso de hidrólisis aguas abajo 31, conduciendo a un consumo global de ácido mucho menor por tonelada de producto TiO<sub>2</sub>.

35 En el paso 19 de precipitación del sulfato ferroso, la solución de proceso procedente del paso 17 de reducción del ion férrico se enfría a aproximadamente 20°C en un tanque. Esto causa la precipitación de sulfato ferroso en el tanque. La solución de proceso enfriada en esta etapa contiene aproximadamente 40 g/l Fe y 55 g/l Ti. La concentración de ión titanilo aumenta debido al menor volumen de la solución de proceso enfriada.

40 La eliminación de agua por evaporación durante o después del paso de precipitación 19 de sulfato ferroso puede incluirse para dar un crédito de agua adicional, permitiendo la recuperación de ácido más diluido.

El sulfato ferroso precipitado puede separarse de la solución de proceso por una centrífuga convencional o por un filtro de cinta.

45 El sulfato ferroso puede venderse directamente o convertirse en otro producto apto para la venta.

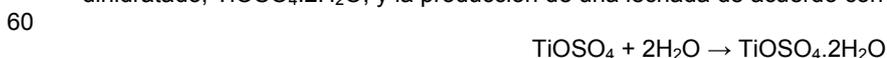
Aunque quedan en solución 40 g/l Fe (en forma ferrosa), el hierro se recircula a través del diagrama de flujo del proceso y finalmente vuelve al paso de precipitación 19 del sulfato ferroso. Los cristales de sulfato ferroso son esencialmente por tanto el único punto de salida para hierro del circuito.

50 Mn, Al y Mg son elementos menores que salen del circuito fundamentalmente con los cristales de sulfato ferroso.

(d) Paso de Precipitación de Sulfato de Titanilo

55 En el paso de precipitación de sulfato de titanilo, identificado generalmente por el numeral 21, se añade a la solución de proceso ácido sulfúrico fresco de 98% procedente del paso 19 de precipitación del sulfato ferroso.

Las condiciones de proceso causan la precipitación de titanilo de la solución de proceso como sulfato de titanilo dihidratado, TiOSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, y la producción de una lechada de acuerdo con la reacción siguiente:



El mecanismo real de la precipitación no está claro.

La temperatura de operación preferida en el paso de precipitación de sulfato de titanilo es 110°C.

5 La precipitación es más lenta a menos de 90°C.

La precipitación se siembra autónomamente en un proceso continuo - la cinética de la precipitación es acelerada por la presencia de los cristales del producto. Para operación por lotes, pueden proporcionarse cristales de siembra, por ejemplo por retención de una pequeña porción de lechada procedente de un lote previo.

10 Durante el curso de la precipitación del sulfato de titanilo o después que se ha completado la misma, la lechada se agita para someter los precipitados a una acción de cizalladura que rompe los precipitados aciculares que tienden a formarse en miembros menos alargados. La solicitante ha encontrado que los precipitados formados por la acción de cizalladura tienen propiedades de manipulación significativamente mejoradas tanto durante el curso del paso de precipitación como en el procesamiento aguas abajo del sulfato de titanilo precipitado. Una consecuencia de las propiedades de manipulación mejoradas es que es posible realizar el paso de precipitación con densidades de sólidos significativamente mayores. Esto es importante en términos de las velocidades de producción del proceso. Típicamente, la ratio de dimensiones de longitud a anchura de los precipitados es menor que 70:1, preferiblemente menor que 50:1. Los precipitados que se forman sin cizalladura pueden tener ratios de dimensiones que exceden de 100:1.

La operación de un agitador que imparte cizalladura significativa mientras se están formando los precipitados tiene los efectos dobles de prevención de que los precipitados más pequeños crezcan formando precipitados mayores, y disgregación de los precipitados mayores que pueden haberse formado.

25 Para mantener la lechada en estado fluido puede utilizarse un reciclo de filtrado.

Alternativamente, la fluidez de la lechada puede aumentarse incrementado el grado de cizalladura, sin reciclo del filtrado.

30 Los sólidos en la lechada que se descarga del tanque o tanques de precipitación se separan de la lechada en un filtro 23, preferiblemente un filtro de presión, que forma una torta de filtración y un filtrado. Los sólidos en la torta de filtración que queda en el filtro 23 se lavan por reciclo de ácido suministrado desde el paso de hidrólisis por una línea 11 dado que esto mejora la pureza de la solución de Ti de alta concentración que pasa a la hidrólisis. Se utiliza un lavado con agua cuidadosamente controlado para desplazar una cantidad óptima del ácido remanente en la torta de filtración del filtro 23. La reducción de la concentración de ácido hasta por debajo de 200 g/l desestabiliza los sólidos, conduciendo a la disolución final de los mismos. Se utiliza luego prensado y/o soplado con aire de la torta para controlar su contenido de humedad.

40 El filtrado procedente del filtro 23 contiene aproximadamente 35-50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 g/l Ti y 40 g/l Fe. Algo del filtrado puede reciclarse en caso necesario al tanque de la etapa de precipitación 21 del sulfato de titanilo por una línea 75. El resto se envía a las etapas de lixiviación 3, 5 por las líneas 25.

45 La solicitante ha realizado trabajo experimental para investigar el efecto de la cizalladura de los precipitados de sulfato de titanilo y el trabajo experimental se describe más adelante en la memoria descriptiva bajo el encabezado "Ejemplos".

#### (e) Paso de Disolución del Titanio

50 La torta del filtro lavada con agua descargada del filtro 23 se añade a un tanque agitado 35. A lo largo de un periodo de aproximadamente 2 horas a 50-60°C, la torta se disuelve dando una solución de sulfato de titanilo con alta concentración de Ti. Pueden utilizarse también temperaturas más bajas, aunque el tiempo de disolución puede ser mayor que 2 horas.

55 La concentración de Ti diana es al menos 200 g/l Ti (como TiO<sub>2</sub>). La solicitante ha conseguido concentraciones de Ti que exceden considerablemente de 300 g/l Ti (como TiO<sub>2</sub>) en trabajo de laboratorio y planta piloto.

Además, en un trabajo experimental que incluía control del ion férrico, como se ha descrito arriba, la solicitante alcanzó concentraciones menores que 5 g/l Fe en la torta del filtro.

60 El proceso de disolución requiere preferiblemente menos de 100 g/l ácido en la solución contenida en la torta del filtro para asegurar que el proceso llega a completarse. Si se elimina por lavado la mayor parte o la totalidad del ácido, el contenido de ácido libre de la solución de concentración alta puede ser muy bajo.

La solución de concentración alta producida en el tanque agitado 35 se filtra a través de un cartucho filtrante (no representado) para eliminar la materia silíceas y otra materia constituida por partículas finas.

5 Al contrario que los sulfatos metálicos normales, el  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en la torta del filtro no se disuelve inmediatamente en agua. Asimismo, su solubilidad en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentración superior a 20% es bastante baja. Esto sugiere que el proceso de disolución no es estrictamente una disolución. La notable solubilidad de Ti a acidez baja ( $> 200 \text{ g/l Ti}$ ) comparada con la misma en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 20% ( $\sim 5 \text{ g/l Ti}$ ) favorece este punto de vista.

10 (f) Paso de Hidrólisis

La solución de proceso de sulfato de titanilo con alta concentración de Ti producida en el tanque agitado 35 es adecuada para todos los procesos convencionales de hidrólisis de pigmentos.

15 La misma puede utilizarse también para precipitación continua o por lotes de  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  de grano grueso y alta pureza.

Los procesos de hidrólisis de pigmentos son típicamente procesos de lotes debido a la densidad crítica de controlar el tamaño de partícula.

20 La solución de proceso se somete a pre-tratamiento antes del paso de hidrólisis 31 para generar aproximadamente  $2 \text{ g/l Ti}^{3+}$  en la solución por medios convencionales. El  $\text{Ti}^{3+}$  protege contra la oxidación de cualquier cantidad de hierro a  $\text{Fe}^{3+}$ , que en caso contrario co-precipita con el Ti e imparte un color indeseable al pigmento.

25 La solución de proceso se ajusta con ácido a una ratio A/T adecuada para hidrólisis de pigmentos, utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado o preferiblemente, filtrado de hidrólisis.

La ratio A/T es un parámetro de proceso fundamental. La ratio A/T se define como:

$$\text{[Ácido libre + ácido combinado en TiOSO}_4\text{]} \div \text{[TiO}_2\text{]}$$

30 Todos los parámetros se expresan en g/l.

En la práctica la concentración [ácido libre + ácido fijado en  $\text{TiOSO}_4$ ] se mide por una simple titulación a pH 7 con solución de hidróxido de sodio, y el valor  $[\text{TiO}_2] \text{ g/l}$  es  $\text{Ti g/l} \div 0,6$ .

35 Típicamente, la industria de pigmentos prefiere realizar la hidrólisis con una ratio A/T en el intervalo de 1,5:1 a 2,5:1, más preferiblemente una ratio de 1,75:1, a fin de producir un intervalo de tamaños de partícula requerido para la industria de pigmentos.

40 El paso de hidrólisis 31 se lleva a cabo por precalentamiento de un talón de agua, típicamente 10-30% del volumen de solución de alimentación, a aproximadamente  $96^\circ\text{C}$ .

La solución de proceso se precalienta también a aproximadamente  $96^\circ\text{C}$  y se bombea luego a través del tanque de hidrólisis por lotes durante un periodo de tiempo fijo.

45 El tanque de hidrólisis está equipado con calentamiento por vapor y una compuerta de tipo agitador inclinado, que opera a un número de rpm bajo. El calentamiento por vapor es preferiblemente indirecto, de tal modo que el filtrado no es diluido por el condensado.

50 En los pocos segundos iniciales de bombeo causan la precipitación de partículas muy finas de  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ , que ocasionan un aspecto lechoso durante aproximadamente 30 segundos, después de lo cual parecen redisolverse. En la práctica, las partículas finas son núcleos coloidales que controlan el tamaño tanto del precipitado resultante como el tamaño de los cristales en la descarga del calcinador. El control de este paso es por tanto fundamental para preparar un pigmento satisfactorio.

55 Después que toda la solución de proceso se ha bombeado a través o vertido gota a gota desde un tanque de alimentación por gravedad, la temperatura de la lechada se eleva cuidadosamente hasta el punto de ebullición (típicamente a  $1^\circ\text{C}/\text{minuto}$ ).

60 La lechada se hierve luego durante aproximadamente 5 horas, transcurrido cuyo tiempo el Ti que queda en solución se ha reducido a aproximadamente  $5 \text{ g/l}$ .

La lechada en el tanque de hidrólisis se filtra luego en un filtro 37, preferiblemente un filtro de presión, para producir una torta de filtración de  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  y un filtrado.

5 No existe requerimiento especial alguno para la filtración una vez que se ha establecido ya el tamaño de partícula. En la industria se utilizan una gama de filtros. Las partículas flocculan naturalmente unidas unas a otras, y la velocidad de filtración es suficientemente rápida para que pueda utilizarse filtración a vacío. La torta de filtración contiene aproximadamente 55% p/p de agua.

El filtrado procedente del filtro 37 contiene 350-450 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Éste se devuelve por una línea 11 al filtro 23 aguas abajo del tanque 21 de precipitación de sulfato de titanilo.

10 (g) Paso de Blanqueo

La torta de filtración de TiO(OH)<sub>2</sub> que se descarga del filtro 37 se agita de nuevo convirtiéndose en pulpa con ácido en un paso de blanqueo (43).

15 Se añade una solución que contiene titanio trivalente (Ti<sup>3+</sup>) para lixiviar en condiciones de reducción los cromóforos tales como Fe, Cr, Mn y V, que en caso contrario reducirían la blancura del producto final.

El paso de blanqueo 43 tiene lugar típicamente a 70-80°C. En este punto se añade siembra de rutilo.

20 La lechada blanqueada se filtra y se lava en un filtro 45, preferiblemente un filtro de presión.

(h) Paso de Calcinación

25 La torta de filtración de TiO(OH)<sub>2</sub> procedente del paso de blanqueo 43 se mezcla con cierto número de aditivos en un paso de aditivación 73 y se seca y calcina luego en un calcinador 69.

Los aditivos pueden añadirse como soluciones acuosas o como sólidos. Los aditivos pueden incluir 0,2% K<sub>2</sub>O como K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,6% ZnO como ZnSO<sub>4</sub> y 0,3% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

30 Los aditivos controlan el desarrollo de los cristales de rutilo durante la calcinación, de tal modo que el tamaño de los cristales es 0,27 ± 0,03 µm, la rutilización es 98,5 ± 0,5%, y los cristales tienen una forma lenticular y no se sinterizan unos con otros.

El punto producido en el calcinador 69 se transporta luego a los consumidores aguas abajo.

35 Ejemplos - Precipitación de Sulfato de Titanilo.

40 Como se ha indicado arriba en la sección (d), la solicitante ha llevado a cabo trabajos experimentales acerca de la precipitación de sulfato de titanilo que implica someter el sulfato de titanilo precipitado a una acción de cizalladura durante o después del paso de precipitación. Los Ejemplos 1 y 2 siguientes exponen una parte del trabajo experimental.

Ejemplo 1

45 Equipo:

- Vasija de reacción de vidrio de 4 litros de capacidad; dimensiones: DI = 160 mm, profundidad = 200 mm.
- Agitación: agitador de cizalladura de titanio (tipo turbina Smith); diámetro = 80 mm; altura desde el fondo (aprox) = 50 a 60 mm; rpm; 400-1000.

Alimentación:

- 55 • H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98%, 510,6 g (277,5 ml)
- Siembra 2 g
- Solución de alimentación 3274,3 g (2222,5 ml) que contienen 20-60 g/l titanio, 20-50 g/l hierro en una matriz de 550-650 g/l ácido sulfúrico.
- 60 • Alimentación total: 3786,9 g

Procedimiento de Reacción:

- Cargar la vasija de reacción con la solución de alimentación.
- 5 • Comenzar la agitación del vasija con una acción de cizalladura con el agitador de cizalladura de titanio y añadir ácido sulfúrico al vasija de reacción.
- Extraer la muestra inicial para análisis.
- 10 • Poner en marcha la placa de calentamiento y establecer el punto de ajuste de la temperatura de reacción a 110°C. A 110°C, añadir la siembra de sulfato de titanio.
- Dejar que transcurra la reacción durante 4-6 horas.
- 15 • Una vez completada la reacción, extraer la muestra y determinar tanto la distribución de tamaños de los precipitados como la carga de sólidos, y transferir luego la lechada a otro vasija.

Otro volumen de la solución de alimentación se testó en la vasija en las mismas condiciones a las arriba descritas, excepto que la solución de alimentación no se agitó con acción de cizalladura.

20 Los precipitados de sulfato de titanilo producidos en ambos experimentos eran aciculares.

25 Adicionalmente, los precipitados que se produjeron en condiciones agitadas que implicaban una acción de cizalladura tenían ratios de dimensiones comprendidas predominantemente en el intervalo de 25:1 a 30:1, y los precipitados que se produjeron sin agitación que implicaban una acción de cizalladura tenían ratios de dimensiones tan altas como las comprendidas en el intervalo de 100:1 a 150:1. Estos resultados demuestran que la agitación de cizalladura era eficaz en la prevención del crecimiento de los precipitados.

30 Los experimentos anteriores demostraban también que podían alcanzarse cargas de sólidos de 9% en las lechadas resultantes producidas en la vasija para los precipitados producidos con agitación que implicaban una acción de cizalladura, y que estas lechadas podían bombearse y filtrarse utilizando equipo estándar.

Ejemplo 2.

35 Detalles del trabajo experimental:

Equipo: Como para el Ejemplo 1, pero con un diámetro de agitador de 76 mm.

40 Alimentación: como para el Ejemplo 1.

Procedimiento de Reacción: Como para el Ejemplo 1, excepto por los cambios siguientes:

- Reacción durante 6 horas.
- 45 • Una vez completada la reacción, se extrae la muestra y se determina la distribución de tamaños, la carga de sólidos, y se evalúa la reología de los precipitados después de lo cual se transfiere la lechada a otro recipiente.

50 Otro volumen de la solución de alimentación se testó en una segunda serie de ensayos en la vasija en las mismas condiciones que las arriba descritas, excepto que la solución de alimentación no se agitó con acción de cizalladura.

55 La diferencia fundamental entre los dos ensayos era que en un caso, es decir los ensayos descritos en el párrafo anterior, se trataba sólo de agitación normal, utilizando una paleta inclinada (impulsor no cizallante) y en la otra serie de ensayos se utilizó un impulsor Smith de cizalladura alta con una velocidad periférica de ~ 2,8 m/s durante las 6 horas de duración de la reacción.

60 Después de producir la lechada de estas dos maneras, cada lechada de producto se dividió en varias muestras. Cada una de éstas tenía una carga de sólidos modificada para ensayo de la reología. En el caso en que se deseaba un aumento en la carga de sólidos, la lechada de producto se filtró para extraer el filtrado, y en el caso en que se deseaba una disminución en la carga de sólidos, se añadió filtrado a la lechada de producto. (El filtrado diluyente se obtuvo por filtración de la lechada de stock).

Todas las lechadas ajustadas en carga de sólidos se sometieron a evaluación de su reología a 60°C.

Las réplicas de una dilución/filtración aleatoria se evaluaron para obtener información acerca de los errores experimentales. El tanto por ciento en peso de las réplicas diferían en hasta 0,5% en peso para las muestras. Este error puede ser debido a la imposibilidad de preparar una solución idéntica o en la medida propiamente dicha. El error de medida de la tensión crítica de flujo determinada en el test de la reología era insignificante comparado con el % en peso de lechada.

La reología de las lechadas de test se evaluó en un viscosímetro RotoVisco RV3 (Haake) con la copa MV provista de un rotor MV1 o MV2 dependiendo del fluido. El rotor MV2, más pequeño, se utilizó preferentemente para fluidos con una tensión crítica de flujo alta para facilitar la carga de la muestra en la abertura. A lo largo del test, la cámara se mantuvo a 60°C. Las lechadas de test se sometieron a cizalladura durante 10 minutos a 512 rpm a fin de mitigar cualesquiera efectos de las propiedades del fluido variables con el tiempo. Después que hubieron transcurrido 10 minutos, la velocidad de rotación del rotor se redujo y los intervalos de velocidad se seleccionaron de tal modo que se obtuviera una gama para cada fluido sometido al test. Las velocidades se seleccionaron de tal modo que las lecturas más bajas eran ~ 10% de la desviación de la escala total hasta la gama total o 512 rpm, lo que ocurriera antes.

Se realizó un análisis de tamaño de partícula sobre una lechada de test de este tipo, y esto confirmó que la cizalladura en el viscosímetro no afectaba a las partículas. El trabajo previo ha demostrado que el modelo óptimo para describir la lechada de producto es un modelo de Bingham. Se aplicó éste a cada fluido para obtener una tensión crítica de flujo y viscosidad plástica.

Se realizó una distribución de tamaños de partícula para lechadas tanto cizalladas como no cizalladas. Esto se hizo dispersando sólidos precipitados de sulfato de titanilo lavados con etanol a través de un portaobjetos de microscopio de vidrio utilizando etanol. Se dejó evaporar el etanol, quedando atrás las partículas. La clasificación de las partículas se realizó manualmente con microscopía óptica y un paquete de análisis de imágenes (Scion Image).

Los resultados de los tests arriba descritos se resumen en las Figuras 2 y 3.

La Figura 2 es un gráfico de tensión crítica de flujo frente a carga de sólidos para muestras cizalladas y no cizalladas. La figura muestra que para una tensión crítica de flujo dada (grado de manejabilidad), la lechada no cizallada tenía una carga de sólidos menor, comparada con la lechada cizallada. Esto demuestra que la cizalladura hace posible el procesamiento de un producto con mayor carga de sólidos. (Para la misma tensión crítica de flujo, una lechada cizallada proporciona una carga de sólidos 2-3 veces mayor).

La Figura 3 es una gráfica de la distribución de tamaños de partícula para muestras cizalladas y no cizalladas. La Figura muestra que la acción de cizalladura reducía el tamaño de las partículas y proporciona a las mismas una distribución de tamaños más estrecha (más del 90% de las partículas cizalladas son de 30 micrómetros o menores, y no existe ninguna partícula mayor de 70 micrómetros). En comparación, las partículas de lechada no cizalladas eran mayores y tenían una distribución de tamaños mucho más amplia. Esta diferencia en tamaño de partícula ayuda a explicar la diferencia en propiedades reológicas de la lechada, evidentes por la Figura 2.

Estos resultados demuestran adicionalmente el descubrimiento del Ejemplo 1 de que la impartición de cizalladura mejora la capacidad de manipulación de la lechada de producto.

#### Ejemplo 3

En este ejemplo se evaluó la capacidad del impulsor de Smith arriba mencionada (número de potencia 3,2) para reducir la tensión de cizalladura del precipitado de sulfato de titanilo formado previamente, producido sin acción de cizalladura.

Para este test se utilizó una lechada reconstituida con una carga de sólidos de -14%. Se pusieron 10 l de esta lechada en un cubo de 20 l y se expusieron a media hora de cizalladura en una turbina Smith de 6 cm a una velocidad periférica de ~ 9 m/s. Se tomaron muestras de los cubos a intervalos de 5 minutos y se obtuvieron los perfiles tensión-intensidad de cizalladura.

Los resultados se resumen en la gráfica de tensión de cizalladura frente a intensidad de cizalladura para sulfato de titanilo tal como resulta de la precipitación y reconstituido en condiciones no de cizalladuras y subsiguientemente se testaron muestras cizalladas a intervalos de 5 minutos en la Figura 4. La Figura muestra que la tensión de cizalladura de la lechada disminuía (es decir una mejora en reología) con la exposición incrementada a la atrición del impulsor Smith.

Pueden hacerse muchas modificaciones al diagrama de flujo de proceso arriba descrito sin desviarse del alcance de la presente invención.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso al sulfato para producción de dióxido de titanio a partir de un material titanífero (tal como un material titanífero que contiene hierro; tal como ilmenita) que incluye los pasos de:

(a) lixiviación de un material titanífero sólido con una solución de lixiviación que contiene ácido sulfúrico y formación de una solución de proceso que incluye una solución ácida de sulfato de titanilo ( $\text{TiOSO}_4$ ) y sulfato de hierro ( $\text{FeSO}_4$ );

(b) separación de la solución de proceso y una fase sólida residual del paso de lixiviación (a);

(c) precipitación del sulfato de titanilo a partir de la solución de proceso del paso (b), encontrándose el sulfato de titanilo precipitado en forma de miembros alargados con una ratio de dimensiones menor que 100:1;

(d) separación del sulfato de titanilo precipitado de la solución de proceso, encontrándose el sulfato de titanilo precipitado en forma de miembros alargados con una ratio de dimensiones menor que 100:1;

(e) tratamiento del sulfato de titanilo precipitado y producción de una solución que contiene sulfato de titanilo;

(f) hidrólisis del sulfato de titanilo en la solución y formación de una fase sólida que contiene óxidos de titanio hidratados y una fase líquida;

(g) separación de la fase sólida que contiene óxidos de titanio hidratados y la fase líquida; y

(h) calcinación de la fase sólida del paso (g) y formación de dióxido de titanio; y

en donde el paso de precipitación del sulfato de titanilo (c) incluye someter el sulfato de titanilo precipitado a una acción de cizalladura durante el curso de la precipitación del sulfato de titanilo a partir de la solución de proceso o después que se ha completado la precipitación, causando la acción de cizalladura que el sulfato de titanilo precipitado se encuentre en forma de miembros alargados con una ratio de dimensiones menor que 100:1.

2. El proceso definido en la reivindicación 1, en donde el paso de precipitación (c) de sulfato de titanilo incluye someter el sulfato de titanilo precipitado a la acción de cizalladura durante el curso de la precipitación del sulfato de titanilo de la solución de proceso.

3. El proceso definido en la reivindicación 2, en donde el paso (c) de precipitación de sulfato de titanilo incluye someter el sulfato de titanilo precipitado a la acción de cizalladura por medio de un o más de un agitador de alta cizalladura, que opera a suficientes revoluciones por minuto para impartir cizalladura.

4. El proceso definido en la reivindicación 3, en donde el agitador de alta cizalladura es un diseño de turbina de tipo Smith que opera con una velocidad periférica de 3-5 m/s.

5. El proceso definido en una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde el paso (c) de precipitación de sulfato de titanilo incluye someter el sulfato de titanilo precipitado a la acción de cizalladura durante una parte o la totalidad del periodo de tiempo en el cual tiene lugar la precipitación del sulfato de titanilo de la solución de proceso.

6. El proceso definido en una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en donde el paso de precipitación (c) del sulfato de titanilo incluye variación de la intensidad de la acción de cizalladura durante el periodo de tiempo en el cual tiene lugar la precipitación del sulfato de titanilo de la solución de proceso.

7. El proceso definido en la reivindicación 2, en donde el paso (c) de precipitación del sulfato de titanilo incluye someter el sulfato de titanilo precipitado a la acción de cizalladura después de completarse la precipitación.

8. El proceso definido en la reivindicación 7, en donde el paso (c) de precipitación del sulfato de titanilo incluye someter el sulfato de titanilo precipitado a condiciones de alta cizalladura utilizando un mezclador o agitador de cizalladura alta.

9. El proceso definido en la reivindicación 8, en donde el mezclador o agitador de cizalladura alta es un reactor de tanque agitado equipado con una turbina de tipo Smith que opera con una velocidad periférica que excede de 3 m/s.

10. El proceso definido en la reivindicación 7, en donde el paso (c) de precipitación del sulfato de titanilo incluye someter el sulfato de titanilo precipitado a la acción de cizalladura haciendo pasar el sulfato de titanilo precipitado a

través de una bomba que imparte cizalladura, por ejemplo una bomba centrífuga equipada con un rotor que imparte cizalladura a la lechada durante el bombeo.

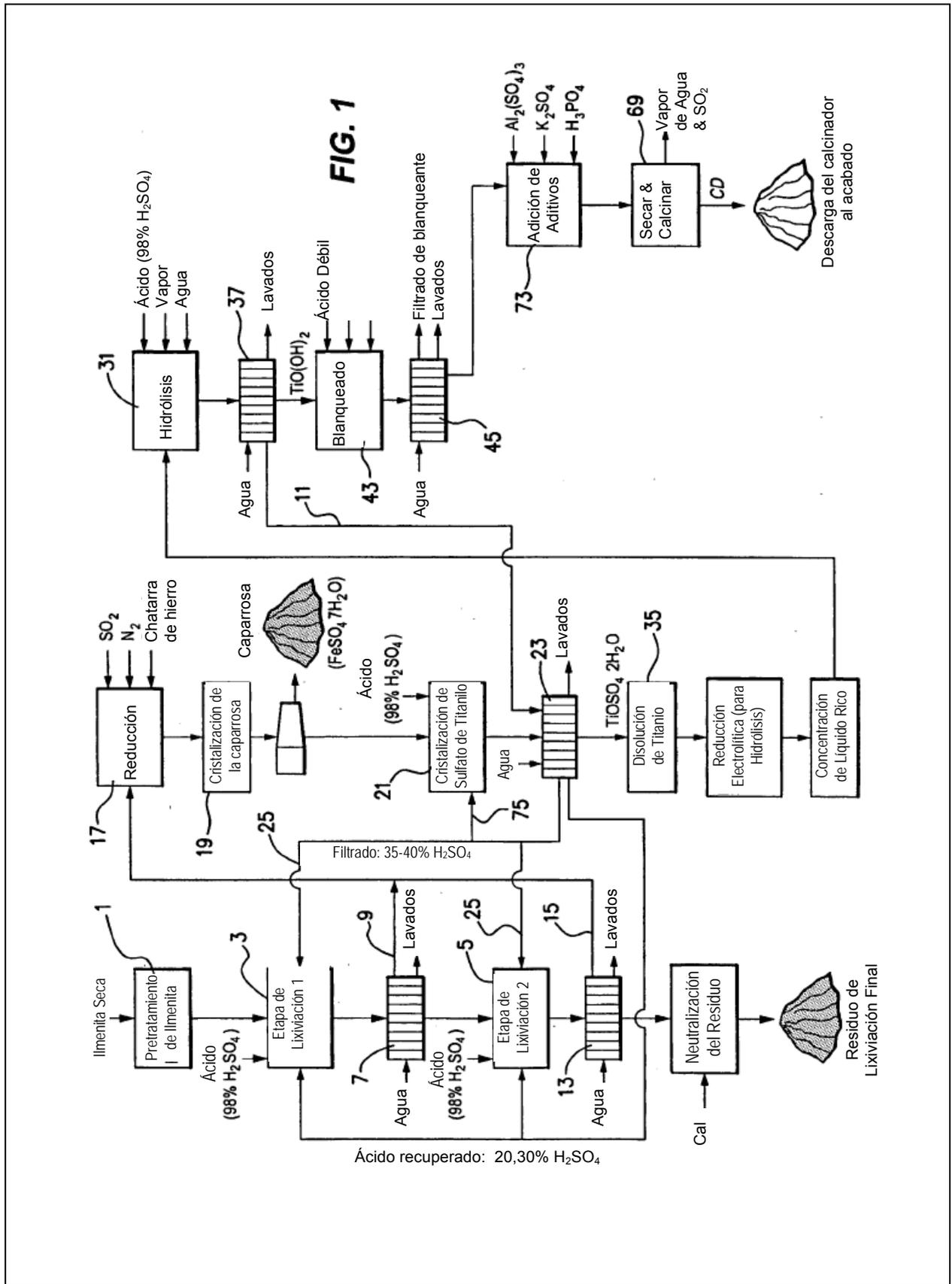
5 11. El proceso definido en la reivindicación 7, en donde el paso (c) de precipitación del sulfato de titanilo incluye someter el sulfato de titanilo precipitado a la acción de cizalladura haciendo pasar el sulfato de titanilo precipitado, por ejemplo por medio de una bomba, a través de un dispositivo que imparte cizalladura al sulfato de titanilo precipitado después del paso a través del dispositivo, por ejemplo una estrangulación.

10 12. El proceso definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el paso (c) de precipitación del sulfato de titanilo se lleva a cabo a una temperatura de al menos 90°C.

15 13. El proceso definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el paso (c) de precipitación de titanilo produce una lechada bombeable de los precipitados de sulfato de titanilo en la solución de proceso y la caja de sólidos en la lechada es al menos 5% en peso del peso total de la lechada.

20 14. Un procedimiento al sulfato para producir dióxido de titanio a partir de un material titanífero (tal como un material titanífero que contiene hierro tal como ilmenita) que incluye un paso de precipitación de sulfato de titanilo a partir de una solución de proceso que contiene sulfato de titanilo producido en el proceso, que, se **caracteriza por** someter los precipitados a una acción de cizalladura durante el curso de la precipitación de sulfato de titanilo de la solución de proceso o después que se ha completado la precipitación, encontrándose el sulfato de titanilo precipitado en la forma de miembros alargados con una ratio de dimensiones menor que 100:1.

25 15. Un producto de sulfato de titanilo producido por precipitación de sulfato de titanilo en el paso (c) de precipitación de sulfato de titanilo del proceso definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, producto que se encuentra en forma de sulfato de titanilo precipitado que se ha sometido a una acción de cizalladura durante el curso de la precipitación de sulfato de titanilo de una solución de proceso o después que se ha completado la precipitación, encontrándose el producto en la forma de miembros alargados con una ratio de dimensiones menor que 100:1, siendo la ratio de dimensiones una ratio de longitud a anchura.



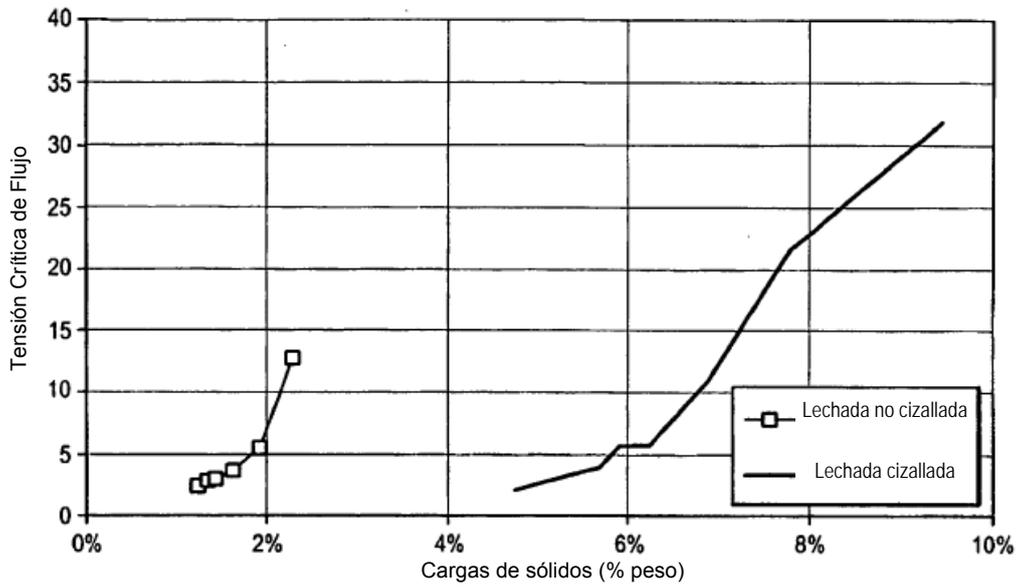


FIG. 2

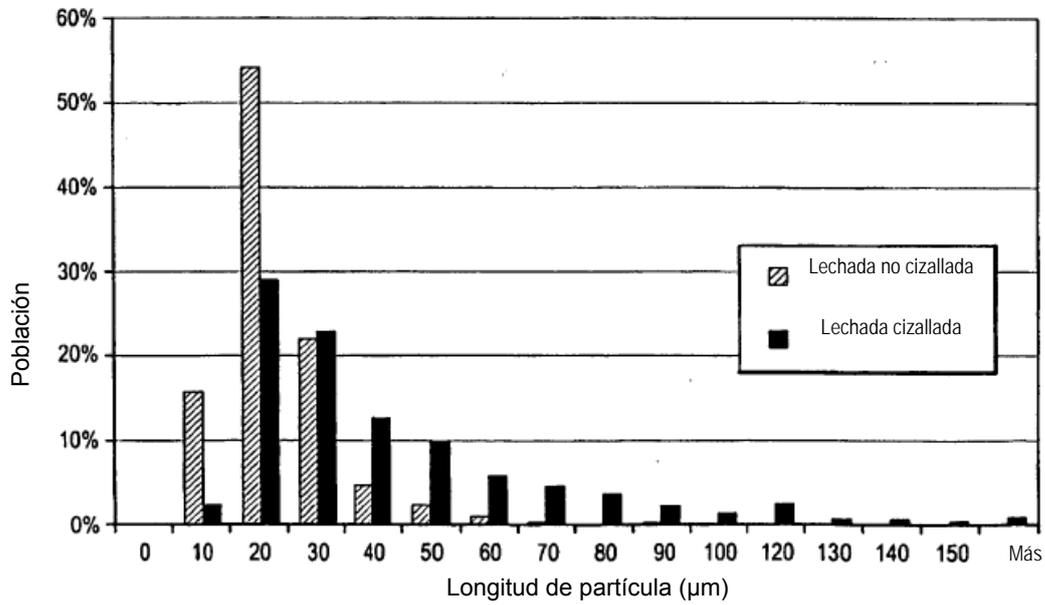
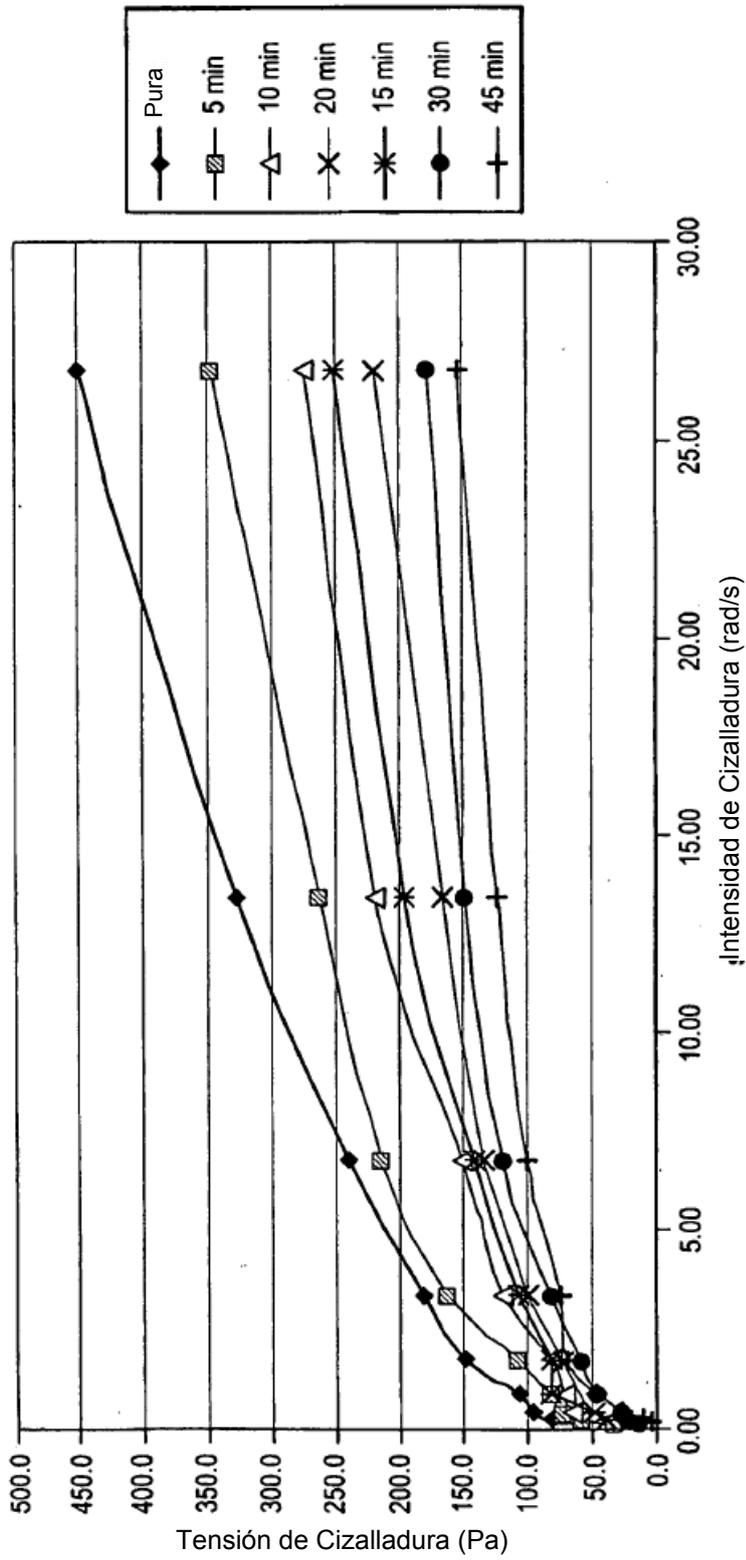


FIG. 3

Variación en Tensión de Cizalladura Con la Intensidad de Cizalladura a lo Largo del Tiempo



**Fig. 4**

Reducciones en la Tensión de Cizalladura de la Lechada de Sulfato de Titanio Precipitado con el tiempo utilizando un impulsor de alta cizalladura