(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 499 515**

(51) Int. Cl.:

C01G 23/00	(2006.01)
B01J 19/02	(2006.01)
B01J 19/24	(2006.01)
C01G 45/06	(2006.01)
B01D 5/00	(2006.01)
B01J 19/18	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2010** **E 10841797 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014** **EP 2409953**

(54) Título: **Proceso para la producción de fluorotitanato de potasio**

(30) Prioridad:

02.04.2010 CN 201010144172

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.09.2014

(73) Titular/es:

SUN XING CHEMICAL & METALLURGICAL MATERIALS (SHENZHEN) CO. LTD. (100.0%)
Building A Sunxing Plant Hi-Tech Industrial District Gongming Town Guanguang Road Baoan Shenzhen, Guangdong 518000, CN

(72) Inventor/es:

CHEN, XUEMIN;
YE, QINGDONG;
LI, JIANGUO;
LIU, CHAOWEN y
YU, YUEMING

(74) Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 499 515 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 para la producción de fluorotitanato de potasio

1. Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a la tecnología de química fina, más específicamente, la presente invención se refiere a un proceso de preparación de fluorotitanato de potasio. Se describe un dispositivo para preparar fluorotitanato de potasio

2. Descripción de la técnica relacionada

[**0002]** El fluorotitanato de potasio (K_2TiF_6) es una de las principales materias primas para la preparación de la aleación de Al-Ti-B (el refinador de grano de aluminio y aleación de aluminio), por lo que su rendimiento y la pureza pueden afectar directamente a la preparación de la aleación de Al-Ti-B. Para la preparación de fluorotitanato de potasio, las técnicas tradicionales incluyen el método que implica el ácido fluorotitánico (H_2TiF_6), el método que implica el ácido metatitánico ($TiO(OH)_2$), etc. En el proceso de preparación tradicional, se genera una gran cantidad de calor cuando se sumerge la ilmenita, y la temperatura del reactor suele alcanzar 100~200ºC, de manera que se genera una gran cantidad de vapor de ácido fluorhídrico (HF) y se volatiliza una gran cantidad de ácido fluorhídrico. Durante la reacción, se genera una gran cantidad de residuo sólido o líquido con flúor, lo que provoca una grave contaminación para el medio ambiente. En el proceso de preparación tradicional de fluorotitanato potasio, aparte de que el problema de la contaminación de ácido fluorhídrico es difícil de resolver, si el elemento de hierro de la ilmenita se descarga en forma líquida, el medio ambiente también se vería contaminado gravemente, lo cual no es bueno para la protección del medio ambiente.

[0003] El documento GB 206,809 se refiere a un proceso para separar sustancias titánicas a partir de material titanífero que comprende las siguientes etapas: en primer lugar, digerir dicho material mediante la ayuda de ácido fluorhídrico para producir compuestos de fluoruro de titanio, y a continuación, extraer la solución resultante, añadir a la misma un precipitante alcalino, extraer el precipitado resultante de fluotitanato de potasio, disolverlo en agua y tratar la solución resultante para que precipite en la misma hidróxido de titanio.

[**0004**] El documento US 4.497.779 da a conocer un proceso específico para recuperar el flúor de soluciones diluidas de ácido fluorhídrico, tales como una solución depuradora de residuos obtenida en el tratamiento de fosfatos.

[0005] El documento US 2,568,341 se refiere a la producción de fluotitanatos de sodio, potasio y amonio y contempla un proceso para la producción de estos fluotitanatos a partir de materia prima titanífera que contiene hierro.

[0006] El documento CN 101518725 da a conocer una vaporera de reacción específica que comprende un cuerpo de vaporera cilíndrico de tipo vertical con una abertura en la parte superior, una tapa de la vaporera sellada en la parte superior de la abertura del cuerpo de la vaporera, un agitador dispuesto en el cuerpo de la vaporera y que atraviesa la tapa de la vaporera para conectarse con un dispositivo de accionamiento en transmisión, el exterior de la parte conectora rotatoria del agitador y la tapa de la vaporera están dispuestos con sellador por presión de aire, el cuerpo de la vaporera y la tapa de la vaporera están en una estructura compuesta de doble capa, la capa interna está fabricada de Monel 400 y la capa externa está fabricada de acro 316L.

DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCIÓN

[**0007**] Uno de los objetivos de la presente invención es dar a conocer un proceso de preparación de fluorotitanato de potasio (K_2TiF_6) que impide de manera eficaz la generación de residuos sólidos o líquidos con flúor en el sistema de reacción global y supera los presentes defectos técnicos mediante la adición de una solución de K_2CO_3 (carbonato de potasio) en el sistema de reacción para reaccionar con el residuo sólido o líquido con flúor de los productos de reacción.

[**0008**] Para conseguir el objetivo anterior, la presente invención utiliza un proceso de preparación que comprende las siguientes etapas:

A) llevar polvo de ilmenita a un reactor y añadir una solución refinada de HF y peróxido para la inmersión completa, de manera que pueden reaccionar de manera suficiente de la siguiente manera para producir ácido fluorotitánico (H_2TiF_6):

$$TiO_2(FeO,\ Fe_2O_3)+HF+H_2O\ +R_x(O_2)_y \xrightarrow{100\sim200℃} H_2TiF_6+\ H_3FeF_6+H_2O+O_2\uparrow$$

en el sistema de reacción, la concentración preferida de la solución de HF está en el intervalo de 10~55% (si no se especifica en la descripción de la presente invención, las concentraciones mencionadas son todas concentraciones v/v), y en la fórmula molecular del peróxido $R_x(O_2)_y$, x = 1 o x = 2, e y = 1;
B) filtrar la solución resultante de la etapa A y poner el filtrado en otro reactor, a continuación después de enfriar el ácido fluorotitánico, añadir una solución de KCl (cloruro de potasio) cuya concentración preferida está en el intervalo de 10~50%, de manera que pueden reaccionar de manera suficiente de la siguiente manera para producir el precipitado de fluorotitanato de potasio:

$$H_2TiF_6 + KCl \rightarrow K_2TiF_6\downarrow + HCl$$

y a continuación filtrar la solución resultante usando goteo centrífugo;
C) añadir una solución de K_2CO_3 (carbonato de potasio) cuya concentración preferida está en el intervalo de 10~50% en el nuevo sistema de reacción formado por el filtrado de la etapa B, y controlar el valor del pH del sistema de reacción, de manera que puedan reaccionar de la siguiente manera:

$$H_3FeF_6 + K_2CO_3 + HCl + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + KCl + KF + H_2O$$

a continuación extraer los elementos de hierro como precipitados floculantes de $Fe(OH)_3$ y reciclar la solución de KCl y KF (fluoruro de potasio).

[0009] Lo que se prefiere es que dicho peróxido sea un peróxido inorgánico o un peróxido orgánico; dicho peróxido inorgánico sea un peróxido alcalino o un peróxido alcalinotérreo, y dicho peróxido orgánico sea un peróxido de ácido carboxílico; la adición del peróxido puede ser un poco más de lo requerido por el sistema de reacción, de manera que la reacción pueda ser suficiente.

[0010] Lo que es más preferido es que dicho peróxido inorgánico sea H_2O_2 (peróxido de hidrógeno) o K_2O_2 (peróxido de potasio) y dicho peróxido orgánico sea CH_3CO_2OH (ácido peracético).

[0011] Lo que es más preferido es que el valor de pH en dicha etapa C esté controlado en un intervalo de 2 ~3, 3~4, 4~5, ó 5~7.

[0012] Además, se describe un dispositivo para preparar fluorotitanato de potasio, por ejemplo, según la presente invención, que asegura que las reacciones en el sistema de reacción procedan de forma correcta y se pueda reciclar completamente el vapor de HF generado en el proceso de reacción.

[0013] Para lograr el objetivo anterior, se utiliza la siguiente solución técnica:
Un dispositivo para la preparación de fluorotitanato de potasio, que comprende: un cuerpo principal del reactor, un recubrimiento de sellado del cuerpo principal del reactor, un orificio de salida, y una varilla de agitación dispuesta dentro del cuerpo principal del reactor; dicho recubrimiento de sellado incluye un acceso para HF, un acceso para polvo de ilmenita, y un mecanismo de condensación de reciclado de vapor de HF.

[0014] Lo que más se prefiere es que dicho mecanismo de condensación de reciclado para el vapor de HF sea un tubo condensador en serpentín que comprende varias partes en espiral, una ranura de reciclado de HF dispuesta en la parte inferior de cada parte del serpentín, varios mecanismos de agua de refrigeración que están conectados entre sí fijados en dicho tubo condensador en serpentín, y un dispositivo externo de reciclado de tipo pulverizador conectado al extremo del tubo condensador en serpentín.

[0015] Lo que más se prefiere es que dicho mecanismo de condensación de reciclado para el vapor de HF sea un tubo condensador en serpentín que comprende varias partes en espiral y un inyector de aire fijado en cada una de las partes del serpentín.

[**0016**] Lo que más se prefiere es que una capa de grafito esté dispuesta en el revestimiento de dicho cuerpo principal del reactor, y dicha varilla de agitación esté fabricada de cloruro de polivinilo (PVC) o polipropileno (PP).

[0017] En comparación con la técnica anterior, los efectos beneficiosos de esta invención incluyen:

[**0018**] En el sistema de reacción de la presente invención, todos los iones de Fe^{2+} del polvo de ilmenita se oxidan en iones de Fe^{3+} mediante la adición de una cantidad moderada de peróxido, y a continuación se extraen los iones de Fe^{3+} como precipitados de $Fe(OH)_3$ y se reciclan más tarde mediante la adición de una cantidad moderada de solución de K_2CO_3; los productos generados, como KCl, después de la reacción se pueden utilizar posteriormente como la materia prima de los sistemas de reacción, de manera que se puede conseguir básicamente "cero emisiones", en el sistema de reacción. La mejora adicional en el reactor para la preparación de fluorotitanato de potasio asegura que el vapor masivo de HF generado cuando se sumerge el polvo de ilmenita se recicla suficientemente, y que los iones ferrosos (Fe^{2+}) en la ilmenita se oxidan primero a iones férrico (Fe^{3+}) en el proceso de reacción y finalmente se reciclan en compresión como precipitados de $Fe(OH)_3$, lo que realmente consigue

convertir los residuos en un tesoro, no causa contaminación del medio ambiente, y recicla totalmente los elementos útiles. Por tanto, se consigue básicamente "cero emisiones" en todo el sistema de reacción.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0019] A fin de proporcionar una explicación adicional de la presente invención, se proporcionan los siguientes dibujos en los que:

La figura 1 es un diagrama esquemático estructural de un reactor que puede ser útil en la preparación de fluorotitanato de potasio según la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

[0020] A continuación se realiza una descripción adicional de la presente invención a través de una realización de la presente invención y los dibujos adjuntos.

[0021] Ejemplo 1: Tal como se muestra en la figura 1, un dispositivo para preparar fluorotitanato de potasio comprende: un cuerpo principal del reactor 10, un recubrimiento de sellado que sella el cuerpo principal del reactor, un orificio de salida 15, y una varilla de agitación 12 fijada dentro del cuerpo principal del reactor; dicha recubrimiento de sellado incluye un acceso para HF 11, un acceso para la ilmenita en polvo 13, y un mecanismo de condensación de reciclado para el vapor de HF, que es un tubo condensador en serpentín 14 que comprende varias partes en espiral, en el que un inyector de aire 141 está fijado en cada una de las partes en espiral del tubo condensador en serpetín; una ranura de reciclado de HF 142 dispuesta en la parte inferior de cada parte del serpentín, varios mecanismos de agua de refrigeración 143 conectados entre sí fijados en dicho tubo condensador en serpentín, y un dispositivo externo de reciclado de tipo pulverizador 144 conectado al extremo del tubo condensador en serpentín, que puede condensar y reciclar directamente el HF (ácido fluorhídrico) (si aún existe HF no condensado en el proceso de condensación) y conseguir “cero emisiones” de HF. Se dispone una capa de grafito en el revestimiento de dicho cuerpo principal del reactor, y dicha varilla de agitación está fabricada de cloruro de polivinilo (PVC) o polipropileno (PP), que utiliza materiales de bajo coste para satisfacer la demanda de la inmersión total del polvo de ilmenita en la reacción a través de medios como la agitación.

[0022] El proceso de preparación de fluorotitanato de potasio (K_2TiF_6) comprende las siguientes etapas:
A. poner el polvo de ilmenita que pesa aproximadamente una tonelada en un reactor y añadir una solución refinada de HF y H_2O_2 (peróxido de hidrógeno) para la inmersión completa, de manera que puedan reaccionar de manera suficiente de la siguiente manera para producir ácido fluorotitánico (H_2TiF_6):

$$TiO_2(FeO,\ Fe_2O_3)+HF+H_2O\ +R_x(O_2)_y \xrightarrow{100\sim200℃} H_2TiF_6+\ H_3FeF_6+H_2O+O_2\uparrow$$

en el sistema de reacción, la concentración preferida de la solución de HF está en el intervalo de 5~20%, y la cantidad de adición es de aproximadamente dos coma cinco toneladas; la concentración preferida de la solución de H_2O_2 está en el intervalo de 5~30%, y más preferiblemente, está en el intervalo de 10~20%, y la cantidad de adición es de aproximadamente tres toneladas; añadir una solución de H_2O_2 con un intervalo de concentración de 10~20% en la solución de HF que puede oxidar los iones ferrosos (Fe^{2+}) de FeO en el polvo de ilmenita en iones férricos (Fe^{3+}), de manera que los iones ferrosos de el sistema no formarían $FeTiF_6$, de manera que se pueden extraer posteriormente los elementos iónicos del sistema como precipitados floculantes de $Fe(OH)_3$;
B. filtrar la solución resultante de la etapa A y poner el filtrado en otro reactor después de sumergir por completo el polvo de ilmenita, a continuación después de enfriar el ácido fluorotitánico, añadir una solución de KCl (cloruro de potasio) cuya cantidad de adición es de aproximadamente tres toneladas con un intervalo de concentración de 30~35% en el sistema de reacción, de manera que puedan reaccionar de manera suficiente de la siguiente manera para producir los precipitados de fluorotitanato de potasio (K_2TiF_6):

$$H_2TiF_6 + KCl \rightarrow K_2TiF_6\downarrow + HCl$$

a continuación filtrar la solución resultante usando goteo centrífugo, reciclar el fluorotitanato de potasio y transferir el filtrado al tercer reactor;
C. añadir una solución de K_2CO_3 (carbonato de potasio) cuya cantidad de adición es de aproximadamente dos toneladas con un intervalo de concentración de 30~35% en el nuevo sistema de reacción formado por el filtrado de la etapa B, y controlar el valor del pH del sistema de reacción para estar en el intervalo 3~4, de manera que puedan reaccionar de la siguiente manera:

$$H_3FeF_6 + K_2CO_3 + HCl + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + KCl + KF + H_2O$$

a continuación comprimir los elementos de hierro como precipitados floculantes de $Fe(OH)_3$, usando el compresor de placa y reciclar los mismos, y reciclar la solución de KCl y KF (fluoruro de potasio) para su reutilización.

[0023] Ejemplo 2: Tal como se muestra en la figura 1, un dispositivo para preparar fluorotitanato de potasio comprende: un cuerpo principal del reactor 10, un recubrimiento de sellado que sella el cuerpo principal del reactor, un orificio de salida 15, y una varilla de agitación 12 fijada dentro del cuerpo principal del reactor; dicha recubrimiento de sellado incluye un acceso para HF 11, un acceso para la ilmenita en polvo 13, y un mecanismo de condensación de reciclado para el vapor de HF, que es un tubo condensador en serpentín 14 que comprende varias partes en espiral, en el que un inyector de aire 141 está fijado en cada una de las partes en espiral del tubo condensador en serpetín; una ranura de reciclado de HF 142 dispuesta en la parte inferior de cada parte del serpentín, varios mecanismos de agua de refrigeración 143 conectados entre sí fijados en dicho tubo condensador en serpentín, y un dispositivo externo de reciclado de tipo pulverizador 144 conectado al extremo del tubo condensador en serpentín, que puede condensar y reciclar directamente el HF (ácido fluorhídrico) (si aún existe HF no condensado en el proceso de condensación) y conseguir “cero emisiones” de HF. Se dispone una capa de grafito en el revestimiento de dicho cuerpo principal del reactor, y dicha varilla de agitación está fabricada de cloruro de polivinilo (PVC) o polipropileno (PP), que utiliza materiales de bajo coste para satisfacer la demanda de la inmersión total del polvo de ilmenita en la reacción a través de medios como la agitación.

[0024] El proceso de preparación de fluorotitanato de potasio (K_2TiF_6) comprende las siguientes etapas:
A. poner el polvo de ilmenita que pesa aproximadamente una tonelada en un reactor y añadir una solución refinada de HF y CH_3CH_2OH (ácido peracético) para la inmersión completa, de manera que puedan reaccionar de manera suficiente de la siguiente manera para producir ácido fluorotitánico (H_2TiF_6):

$$TiO_2(FeO,\ Fe_2O_3)+HF+H_2O\ +R_x(O_2)_y \xrightarrow{100\sim200℃} H_2TiF_6+\ H_3FeF_6+H_2O+O_2\uparrow$$

en el sistema de reacción, la cantidad de adición de la solución de HF es de aproximadamente dos coma cinco toneladas y la concentración preferida de la solución de HF está en el intervalo de 5~20%; la concentración preferida de la solución de CH_3CO_2OH está en el intervalo de 5~30%, y más preferiblemente, está en el intervalo de 10~20%; añadir una solución de CH_3CO_2OH que pesa aproximadamente tres toneladas con un intervalo de concentración de 10~20% en la solución de HF que puede oxidar los iones ferrosos (Fe^{2+}) de FeO en el polvo de ilmenita en iones férricos (Fe^{3+}), de manera que los iones ferrosos de el sistema no formarían $FeTiF_6$, de manera que se pueden extraer posteriormente los elementos iónicos del sistema como precipitados floculantes de $Fe(OH)_3$;
B. filtrar la solución resultante de la etapa A y poner el filtrado en otro reactor después de sumergir por completo el polvo de ilmenita, a continuación después de enfriar el ácido fluorotitánico, añadir una solución de KCl (cloruro de potasio) cuya cantidad de adición es de aproximadamente tres toneladas con un intervalo de concentración de 15~20% en el sistema de reacción, de manera que puedan reaccionar de manera suficiente de la siguiente manera para producir los precipitados de fluorotitanato de potasio (K_2TiF_6):

$$H_2TiF_6 + KCl \rightarrow K_2TiF_6\downarrow + HCl$$

a continuación filtrar la solución resultante usando goteo centrífugo, reciclar el fluorotitanato de potasio y transferir el filtrado al tercer reactor;
C. añadir una solución de K_2CO_3 (carbonato de potasio) cuya cantidad de adición es de aproximadamente dos toneladas con un intervalo de concentración de 30~35% en el nuevo sistema de reacción formado por el filtrado de la etapa B, y controlar el valor del pH del sistema de reacción para estar en el intervalo 3~4, de manera que puedan reaccionar de la siguiente manera:

$$H_3FeF_6 + K_2CO_3 + HCl + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + KCl + KF + H_2O$$

a continuación comprimir los elementos de hierro como precipitados floculantes de $Fe(OH)_3$, usando el compresor de placa y reciclar los mismos para la reutilización, y reciclar la solución de KCl y KF (fluoruro de potasio) para su reutilización.

[0025] Aunque anteriormente se han proporcionado descripciones más detalladas de la presente invención en relación con las realizaciones preferidas, debe entenderse que la presente invención no se limita a las realizaciones descritas.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de preparación de fluorotitanato de potasio que comprende las siguientes etapas:
A) poner polvo de ilmenita en un reactor y añadir una solución refinada de HF y peróxido para la inmersión completa, de manera que pueden reaccionar de manera suficiente de la siguiente manera para producir ácido fluorotitánico:

$$TiO_2(FeO,\ Fe_2O_3)+HF+H_2O\ +R_x(O_2)_y \xrightarrow{100\sim200℃} H_2TiF_6+\ H_3FeF_6+H_2O+O_2\uparrow$$

B) filtrar la solución resultante de la etapa A y poner el filtrado en otro reactor, a continuación después de enfriar el ácido fluorotitánico, añadir una solución de KCl, de manera que pueden reaccionar de manera suficiente de la siguiente manera para producir el precipitado de fluorotitanato de potasio:

$$H_2TiF_6 + KCl \rightarrow K_2TiF_6\downarrow + HCl$$

y a continuación filtrar la solución resultante usando goteo centrífugo;
C) añadir una solución de K_2CO_3 al nuevo sistema de reacción formado por el filtrado de la etapa B, y controlar el valor del pH del sistema de reacción, de manera que se produzca la siguiente reacción química:

$$H_3FeF_6 + K_2CO_3 + HCl + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + KCl + KF + H_2O$$

a continuación extraer los elementos de hierro como precipitados floculantes de $Fe(OH)_3$ y reciclar la solución de KCl y KF.

2. Proceso de preparación de fluorotitanato de potasio, según la reivindicación 1, en el que dicho peróxido es peróxido inorgánico o peróxido orgánico.

3. Proceso de preparación de fluorotitanato de potasio, según la reivindicación 2, en el que dicho peróxido inorgánico es H_2O_2 o K_2O_2, y dicho peróxido orgánico es CH_3CO_2OH.

4. Proceso de preparación de fluorotitanato de potasio, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el valor del pH en dicha etapa C está controlado en un intervalo de 2~3, 3~4, 4~5, ó 5~7.
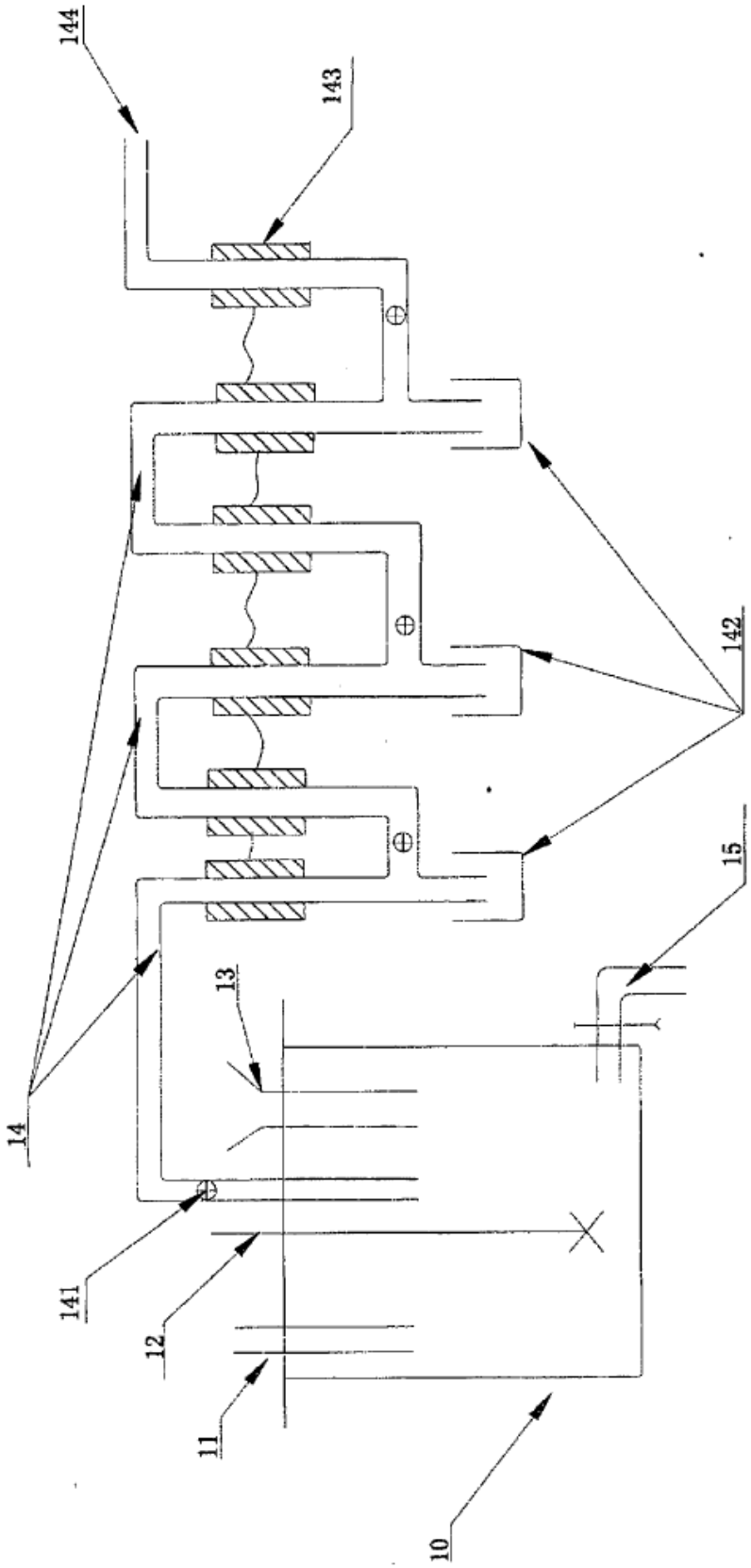
Figura 1