

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 519 373**

51 Int. Cl.:

C22B 34/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2012 E 12195385 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 2631310**

54 Título: **Método para la preparación cíclica de esponja de titanio y la coproducción de criolita de potasio usando fluotitanato de potasio como material intermedio**

30 Prioridad:

22.02.2012 CN 201210040659

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

06.11.2014

73 Titular/es:

**SHENZHEN SUNXING LIGHT ALLOYS
MATERIALS CO., LTD (100.0%)
Building A, Sunxing Plant Hi-Tech, Industrial
District, Gongming Town, Guanguang Road,
Baoan District
Shenzhen, Guangdong 518000, CN**

72 Inventor/es:

**CHEN, XUEMIN;
YU, YUEMING;
YE, QINGDONG;
YANG, JUN;
ZHOU, ZHI y
CHEN, XINYI**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 519 373 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

Método para la preparación cíclica de esponja de titanio y la coproducción de criolita de potasio usando fluotitanato de potasio como material intermedio

5

Campo técnico de la invención

[0001] La divulgación se refiere a un método de preparación de esponja de titanio, y en particular a un método de preparación cíclica de esponja de titanio y de coproducción de criolita de potasio usando fluotitanato de potasio como material intermedio.

10

Antecedentes de la invención

[0002] El concentrado de hierro titanífero es la principal materia prima mineral para la extracción de titanio. El método de preparación de esponja de titanio existente usa el concentrado de hierro titanífero como material inicial, obtiene un material rico en titanio mediante un proceso de fundición reductora, un proceso de fusión clorada, un proceso de lixiviación con reducción previa en ácido clorhídrico o un proceso de lixiviación con reducción previa en ácido sulfúrico, toma el tetracloruro de titanio que se forma mediante la reacción del material rico en titanio con coque y cloro gaseoso a una temperatura elevada de 1000 °C aproximadamente como material intermedio, y a continuación prepara la esponja de titanio mediante un proceso térmico de reducción con magnesio (proceso de Kroll) o un proceso térmico de reducción con sodio (proceso de Hunter), en el que el proceso de fundición reductora requiere una alta temperatura de entre 1700 y 1800 °C y obtiene el material rico en titanio después del uso de coque para llevar a cabo la reducción; el proceso de fusión clorado requiere una temperatura elevada de 1000 °C aproximadamente y obtiene el material rico en titanio después del uso de coque y cloro gaseoso para llevar a cabo la reacción; el proceso de lixiviación con reducción previa en ácido clorhídrico requiere que se realice a una alta temperatura de 1200 °C aproximadamente, y usa ácido clorhídrico para llevar a cabo la lixiviación después del uso de coque para efectuar la reducción previa, y a continuación se calienta y se deshidrata el ácido tánico formado para obtener el material rico en titanio; el proceso de lixiviación con reducción previa en ácido sulfúrico requiere que se realice a una temperatura elevada de 1200 °C aproximadamente, y usa ácido sulfúrico para llevar a cabo la lixiviación después del uso de coque para efectuar la reducción previa, y a continuación se calienta y se deshidrata el ácido tánico formado para obtener el material rico en titanio. El tetracloruro de titanio generará el coproducto clorato correspondiente durante la preparación de la esponja de titanio mediante el proceso térmico de reducción con magnesio (proceso de Kroll) o el proceso térmico de reducción con sodio (proceso de Hunter), y es necesario adoptar un método de fusión electrolítico para separar y reciclar el metal y el cloro gaseoso.

35

[0003] Por tanto, la técnica convencional para la preparación de esponja de titanio que usa tetracloruro de titanio como material intermedio tiene desventajas tales como procesos complejos, condiciones de reacción exigentes, elevadas inversiones en los equipos, ciclo de producción relativamente prolongado, elevado coste de producción y uso poco ecológico de cloro gaseoso.

40

Resumen de la invención

[0004] Para resolver el problema que existe en la técnica convencional, el inventor ha realizado un gran esfuerzo investigador en la selección del material intermedio y el proceso circular del coproducto y, de forma inesperada, ha comprobado que el método para la producción de esponja de titanio usando fluotitanato de potasio como material intermedio presenta un proceso simple, recicla el coproducto, rebaja el coste de producción y reduce la polución del medio ambiente.

45

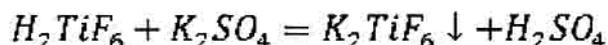
[0005] La divulgación proporciona un método de preparación cíclica de esponja de titanio y de coproducción de criolita de potasio usando fluotitanato de potasio como material intermedio, que incluye las siguientes etapas:

50

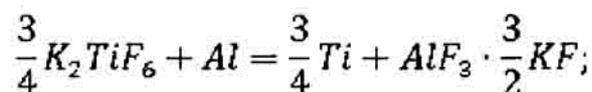
[0006] A) adición de ácido fluorhídrico a concentrado de hierro titanífero para permitir una reacción a una temperatura de entre 100 y 200 °C para formar ácido fluotitánico en el que la fórmula de reacción principal involucrada es: $6\text{HF} + \text{TiO}_2 = \text{H}_2\text{TiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$.

55

[0007] B) adición de una solución acuosa de sulfato de potasio al ácido fluotitánico para permitir una reacción a fin de formar un precipitado de fluotitanato de potasio, centrifugación y aclarado del precipitado de fluotitanato de potasio para obtener el material intermedio fluotitanato de potasio, en la que la fórmula de reacción principal involucrada es:



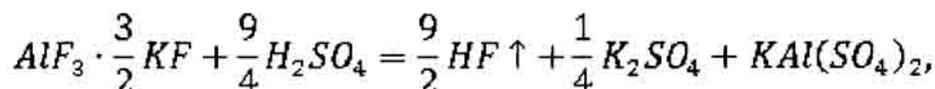
[0008] C) la puesta de fluotitanato de potasio seco en un reactor, la inyección de un gas inerte al reactor después de someter al vacío, el calentamiento del reactor a una temperatura de entre 780 y 850 °C, la adición de aluminio al reactor y la agitación rápida para permitir la reacción durante 4 a 6 horas a fin de formar la esponja de titanio y criolita de potasio; o, la puesta de aluminio en el reactor, la inyección de un gas inerte al reactor después de someter al vacío, el calentamiento del reactor a una temperatura de entre 780 y 850 °C, la adición de fluotitanato de potasio seco al reactor y la agitación rápida para permitir la reacción durante 4 a 6 horas a fin de formar la esponja de titanio y criolita de potasio; después de mantener en reposo, el líquido sobrenadante es criolita de potasio y la capa inferior de esponja de titanio se puede retirar del residuo superficial mediante lixiviación ácida o destilación, en la que la fórmula de la reacción principal involucrada es:



15

[0009] D) la extracción de la criolita de potasio líquida fundida; después de que la criolita de potasio líquida fundida se haya enfriado, se tritura y se envía cuantitativamente a una caldera de reacción rotatoria junto con ácido sulfúrico concentrado para permitir una reacción a una temperatura de entre 400 y 500 °C con el fin de formar fluoruro de hidrógeno gaseoso y la mezcla sólida de sulfato de potasio y de sulfato de potasio y aluminio; la recolección del fluoruro de hidrógeno gaseoso y su disolución en agua para obtener una solución acuosa de ácido fluorhídrico; la reacción de la mezcla sólida de sulfato de potasio y de sulfato de potasio y aluminio con una solución acuosa de hidróxido de potasio después de triturar la mezcla sólida de sulfato de potasio y de sulfato de potasio y aluminio, y la obtención de una solución acuosa de sulfato sódico después de separar el hidróxido de aluminio sólido, en la que la fórmula de reacción principal involucrada es:

25



[0010] E) la recirculación de la solución acuosa de ácido fluorhídrico obtenida y la solución acuosa de sulfato de potasio hacia la parte delantera para lixiviar el concentrado de hierro titanífero, y así conseguir la preparación cíclica del material intermedio fluotitanato de potasio.

[0011] Con el esquema técnico anterior, se usa fluotitanato de potasio para sustituir el tetracloruro de titanio como material intermedio para la preparación de la esponja de titanio, de esta forma, el proceso es simple, las condiciones de reacción son relativamente suaves, el flujo de producción es corto, el coproducto criolita de potasio obtenido puede producir la regeneración cíclica del fluotitanato de potasio requiriendo únicamente materiales químicos habituales tales como ácido sulfúrico concentrado e hidróxido de potasio industriales, no es necesario usar cloro gaseoso y realizar electrólisis en estado fundido, se rebaja el coste de producción y se reduce la polución del medio ambiente.

[0012] El esquema técnico adoptado anteriormente supera las desventajas en los procesos convencionales, tales como procesos complejos, elevadas inversiones en los equipos, alto coste de producción, ciclo de producción relativamente prolongado, y facilidad para que se produzca polución medioambiental.

[0013] Como mejora adicional de la divulgación, en la etapa C, el aluminio es aluminio fundido que se añade al reactor por goteo, o primero se añade el aluminio al reactor y a continuación se introduce de forma discontinua

fluotitanato de potasio seco al reactor después de que el aluminio se haya fundido, en el que la completitud de esta reacción puede ser superior o igual al 95 %.

[0014] Como mejora adicional de la divulgación, en la etapa C, el gas inerte es argón.

5

[0015] En comparación con la técnica convencional, la divulgación consigue las ventajas siguientes: el uso de fluotitanato de potasio como material intermedio, el método de preparación presenta un proceso simple y un ciclo de producción corto, y mejora la eficiencia de producción; el coproducto es criolita de potasio, que tiene un alto valor comercial y unas buenas perspectivas de aplicación y se puede usar como fuente del material intermedio fluotitanato de potasio; de esta forma, se lleva a cabo la regeneración cíclica completa de los recursos, se evita la electrólisis en estado fundido, se rebaja el coste global de producción de esponja de titanio y se reduce la polución del medio ambiente.

10

Breve descripción de los dibujos

15

[0016]

La figura 1 muestra un diagrama de la ruta del proceso de preparación de esponja de titanio de acuerdo con la divulgación;

20

la figura 2 muestra un diagrama de la ruta de un proceso popular existente de preparación de esponja de titanio; y

la figura 3 muestra un diagrama de flujo del proceso de preparación de esponja de titanio de acuerdo con la divulgación.

25

Descripción detallada de las realizaciones

[0017] La divulgación se describe a continuación con mayor detalle mediante realizaciones específicas.

30 Realización 1

[0018] Poner 1 t de concentrado de hierro titanífero en polvo en una caldera de reacción; añadir 1,5 t de ácido fluorhídrico al 30 % (porcentaje en volumen) a la caldera de reacción para su reacción completa con el concentrado de hierro titanífero en polvo a una temperatura de 120 °C para formar ácido fluotitánico; después de que el ácido fluotitánico se haya enfriado, añadir 4 t de solución de sulfato de potasio al 10 % (porcentaje en masa) al ácido fluotitánico para permitir una reacción completa a fin de formar un precipitado de fluotitanato de potasio, centrifugación, aclarado y secado del precipitado de fluotitanato de potasio para obtener fluotitanato de potasio, pesar y poner el fluotitanato de potasio en otro reactor; inyectar un gas inerte al reactor para su protección después de someter al vacío, calentar el reactor a una temperatura de 800 °C; gotear lentamente aluminio fundido en el reactor según la relación de reacción, agitar rápidamente y permitir la reacción durante 5 horas a fin de formar la esponja de titanio y criolita de potasio; abrir la cubierta del reactor, bombear el superestrato de criolita de potasio a través de una bomba sifón y destilar la capa inferior de esponja de titanio a una temperatura de 1000 °C al vacío para obtener esponja de titanio purificada; triturar y pesar la criolita de potasio después de que se haya enfriado, y añadir ácido sulfúrico concentrado a la criolita de potasio de acuerdo con una relación de reacción; hacer reaccionar la criolita de potasio con el ácido sulfúrico concentrado a una temperatura de entre 400 y 500 °C; condensar y recoger el fluoruro de hidrógeno gaseoso formado y disolverlo en agua por obtener ácido fluorhídrico; disolver la mezcla sólida obtenida por reacción de la criolita de potasio con el ácido sulfúrico concentrado en el agua después de triturar la mezcla sólida, y añadir una cantidad calculada del 10 % (porcentaje en masa) de solución acuosa de hidróxido de potasio; realizar el filtrado para retirar el hidróxido de aluminio y obtener una solución acuosa de sulfato de potasio.

50

Realización 2

[0019] Poner 1 t de concentrado de hierro titanífero en polvo en una caldera de reacción; añadir 1,5 t de ácido fluorhídrico al 30 % (porcentaje en volumen) a la caldera de reacción para su reacción completa con el concentrado de hierro titanífero en polvo a una temperatura de 120 °C para formar ácido fluotitánico; después de que el ácido fluotitánico se haya enfriado, añadir 4 t de solución de sulfato de potasio al 10 % (porcentaje en masa) al ácido fluotitánico para permitir una reacción completa a fin de formar un precipitado de fluotitanato de potasio; centrifugación, aclarado y secado del precipitado de fluotitanato de potasio para obtener fluotitanato de potasio;

55

- pesar el fluotitanato de potasio; pesar el aluminio de acuerdo con la relación de reacción y poner el aluminio en otro reactor; inyectar un gas inerte al reactor para su protección después de someter al vacío, a continuación calentar el reactor a una temperatura de 800 °C; añadir lentamente fluotitanato de potasio en el reactor, agitar rápidamente y permitir la reacción durante 5 horas a fin de formar la esponja de titanio y criolita de potasio; abrir la cubierta del
- 5 reactor, bombear el superestrato de criolita de potasio a través de una bomba sifón y destilar la capa inferior de esponja de titanio a una temperatura de 1000 °C al vacío para obtener esponja de titanio purificada; triturar y pesar la criolita de potasio después de que se haya enfriado, y añadir ácido sulfúrico concentrado a la criolita de potasio de acuerdo con una relación de reacción; hacer reaccionar la criolita de potasio con el ácido sulfúrico concentrado a una temperatura de entre 400 y 500 °C; condensar y recoger el fluoruro de hidrógeno gaseoso formado y disolverlo
- 10 en agua por obtener ácido fluorhídrico; disolver la mezcla sólida obtenida por reacción de la criolita de potasio con el ácido sulfúrico concentrado en el agua después de triturar la mezcla sólida, y añadir una cantidad calculada del 10 % (porcentaje en masa) de solución acuosa de hidróxido de potasio; realizar el filtrado para retirar el hidróxido de aluminio y obtener una solución acuosa de sulfato de potasio.
- 15 **[0020]** Lo anterior es la descripción detallada en profundidad de la divulgación realizada junto con realizaciones específicas preferidas; no se debe considerar que la realización específica de la divulgación está limitada únicamente a la descripción anterior. Los expertos en el campo técnico de la divulgación pueden realizar deducciones simples y utilizar sustitutos sin apartarse del concepto de la divulgación y se considera que están incluidos dentro del alcance de protección de la divulgación.

20

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación cíclica de esponja de titanio y de coproducción de criolita de potasio usando fluotitanato de potasio como material intermedio, que incluye las siguientes etapas: A) adición de ácido fluorhídrico a un concentrado de hierro titanífero para permitir una reacción a una temperatura de entre 100 y 200 °C para formar ácido fluotitánico; B) adición de una solución de sulfato de potasio al ácido fluotitánico para permitir una reacción a fin de formar un precipitado de fluotitanato de potasio, centrifugación y aclarado del precipitado de fluotitanato de potasio para obtener el material intermedio fluotitanato de potasio; C) la puesta de fluotitanato de potasio seco en un reactor, la inyección de un gas inerte al reactor después de someter al vacío, el calentamiento del reactor a una temperatura de entre 780 y 850 °C, la adición de aluminio al reactor y la agitación rápida para permitir la reacción durante 4 a 6 horas a fin de formar la esponja de titanio y criolita de potasio; o, la puesta de aluminio en el reactor, la inyección de un gas inerte al reactor después de someter al vacío, el calentamiento del reactor a una temperatura de entre 780 y 850 °C, la adición de fluotitanato de potasio seco al reactor y la agitación rápida para permitir la reacción durante 4 a 6 horas a fin de formar la esponja de titanio y criolita de potasio; D) la extracción de la criolita de potasio líquida fundida; después de que la criolita de potasio líquida fundida se haya enfriado, se tritura y se envía cuantitativamente a una caldera de reacción rotatoria junto con ácido sulfúrico concentrado para permitir una reacción a una temperatura de entre 400 y 500 °C con el fin de formar fluoruro de hidrógeno gaseoso y la mezcla sólida de sulfato de potasio y de sulfato de potasio y aluminio; la recolección del fluoruro de hidrógeno gaseoso y su disolución en agua para obtener una solución acuosa de ácido fluorhídrico; la reacción de la mezcla sólida de sulfato de potasio y de sulfato de potasio y aluminio con una solución acuosa de hidróxido de potasio después de triturar la mezcla sólida de sulfato de potasio y de sulfato de potasio y aluminio, y la obtención de la solución acuosa de sulfato sódico después de separar el hidróxido de aluminio sólido; y E) la recirculación de la solución acuosa de ácido fluorhídrico obtenida y la solución acuosa de sulfato de potasio hacia la parte delantera para lixiviar el concentrado de hierro titanífero, y así conseguir la preparación cíclica del material intermedio fluotitanato de potasio.

2. El método de preparación cíclica de esponja de titanio y de coproducción de criolita de potasio usando fluotitanato de potasio como material intermedio de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa C, el aluminio es aluminio fundido que se añade al reactor por goteo o el fluotitanato de potasio seco y fluido se añade al reactor por medio de una corriente medible.

3. El método de preparación cíclica de esponja de titanio y de coproducción de criolita de potasio usando fluotitanato de potasio como material intermedio de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa C, el gas inerte es argón.

35

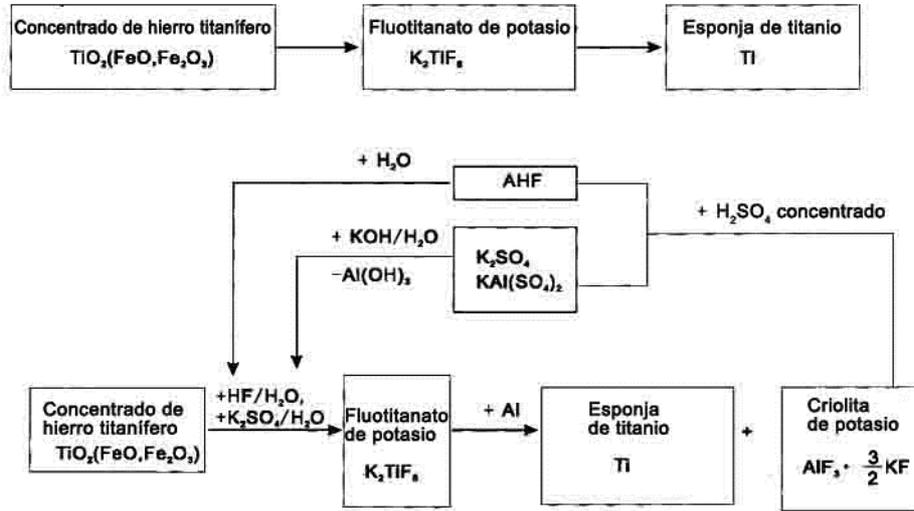


FIG. 1

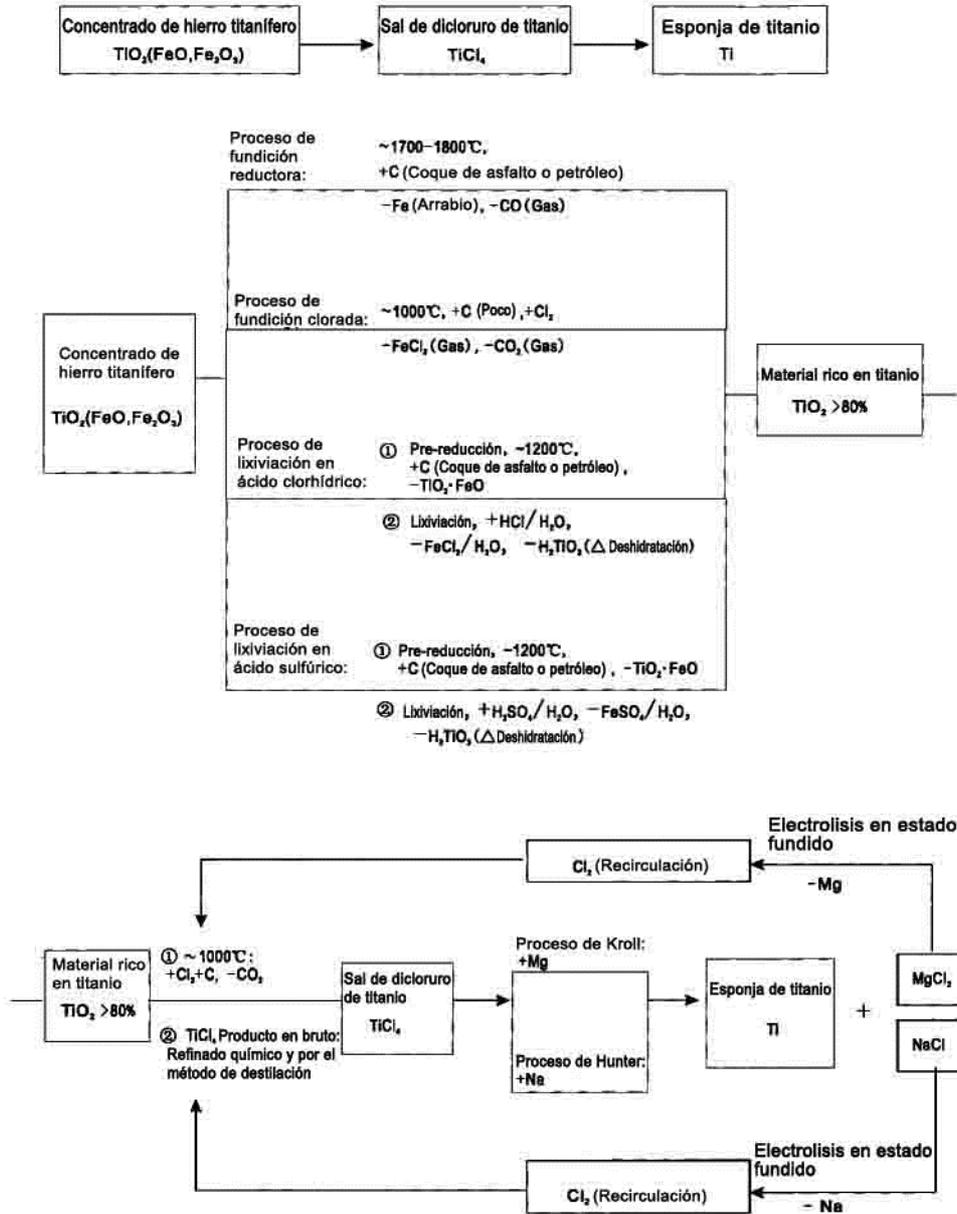


FIG . 2

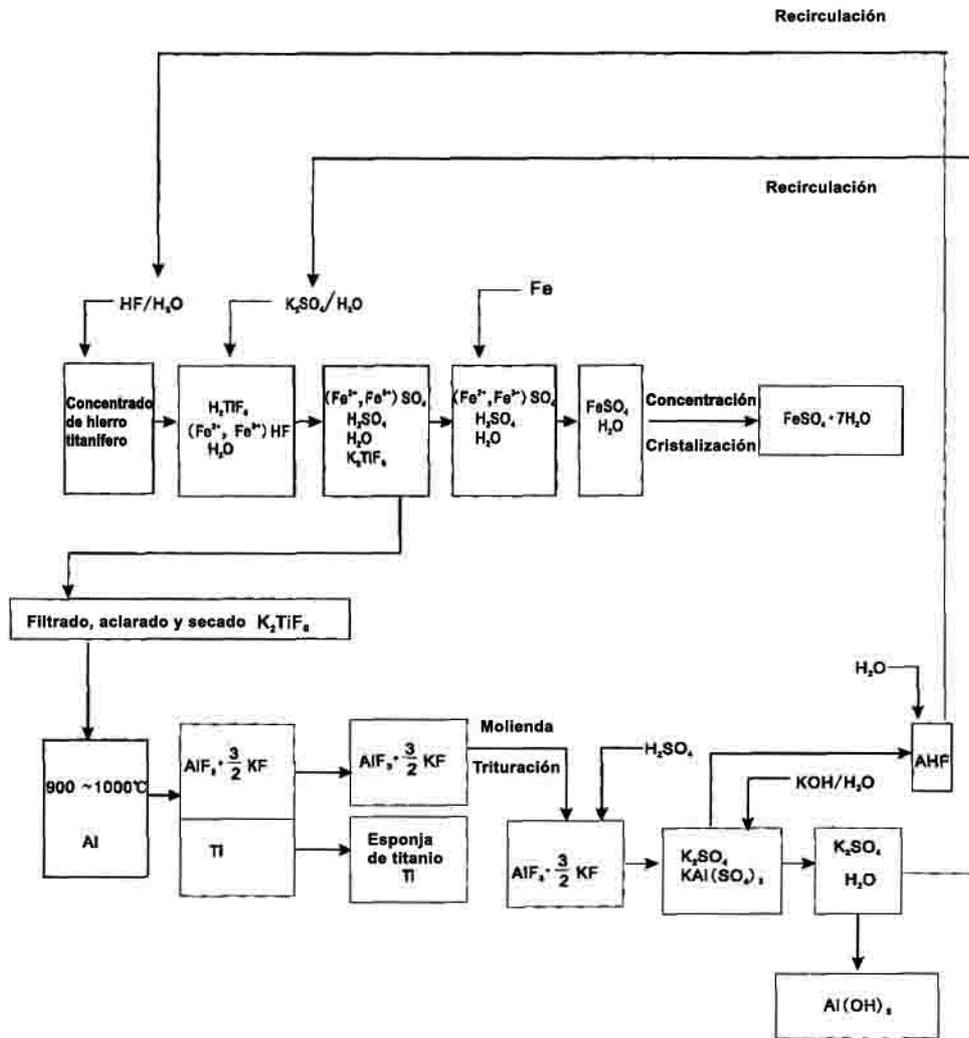


FIG. 3