

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 019**

51 Int. Cl.:

C22B 3/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2007 E 07800275 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014 EP 2064355**

54 Título: **Procedimiento al sulfato**

30 Prioridad:

06.09.2006 AU 2006904881

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

03.12.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 524 019 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

Procedimiento al sulfato

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

El término material "titanífero" debe entenderse en esta memoria con el significado de cualquier material que contenga titanio, incluyendo por ejemplo minerales, concentrados de minerales, y escorias titaníferas.

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

La presente invención se refiere al proceso convencional al sulfato y a un proceso al sulfato desarrollado por la solicitante.

15 El proceso convencional al sulfato para producir dióxido de titanio a partir de un material titanífero (tal como un material titanífero que contiene hierro tal como ilmenita - FeTiO_3 o $\text{Fe O} \cdot \text{TiO}_2$) del tipo que incluye los pasos de:

(a) digerir material titanífero sólido con ácido sulfúrico concentrado

20 (b) disolver el material titanífero digerido producido en el paso (a) y formar una solución de proceso que incluye una solución ácida de sulfato de titanilo (TiOSO_4) y sulfato de hierro (FeO_4);

25 (c) tratar la solución de proceso con chatarra de hierro para reducir el ion férrico en solución a iones ferrosos y reducir con ello la concentración de ion férrico en la solución de proceso;

(d) hidrolizar el sulfato de titanilo en la solución de proceso y formar una fase sólida que contiene óxidos de titanio hidratados y una fase líquida;

30 (e) separar la fase sólida que contiene óxidos de titanio hidratados y la fase líquida; y

(f) calcinar la fase sólida del paso (e) y formar dióxido de titanio.

35 El proceso convencional al sulfato puede incluir un paso de eliminación de sulfato de hierro de la solución de proceso antes del paso de hidrólisis (d).

La solicitud internacional WO-A-2005/038060 (PCT/AU2004/001421) a nombre de la solicitante describe una invención del proceso al sulfato realizada por la solicitante.

40 En términos generales, la solicitud internacional PCT/AU2004/001421 describe y reivindica un proceso al sulfato para producir dióxido de titanio a partir de un material titanífero (tal como un material titanífero que contiene hierro tal como ilmenita) del tipo que incluye los pasos de:

45 (a) lixiviar 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) separar la solución de proceso y una fase sólida residual del paso de lixiviación (a);

50 (c) precipitar sulfato de titanilo de la solución de proceso del paso (b);

(d) separar el sulfato de titanilo precipitado de la solución de proceso;

55 (e) tratar el sulfato de titanilo precipitado y producir una solución que contiene sulfato de titanilo;

(f) hidrolizar el sulfato de titanilo en la solución y formar una fase sólida que contiene óxidos de titanio hidratados y una fase líquida;

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

(h) calcinar la fase sólida del paso (e) y formar dióxido de titanio.

65 Adicionalmente, el proceso al sulfato descrito y reivindicado en la solicitud internacional PCT/AU2004/001421 incluye un paso (i) de separación del sulfato de hierro de la solución de proceso del paso (b) y/o la solución de proceso empobrecida del paso (d).

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

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

Las concentraciones de metales mencionadas en lo sucesivo debe entenderse en esta memoria que se determinan por ICP (todos los metales) o por titulación (en los casos de Ti y Fe - ferroso y férrico).

10 La solicitante ha llevado a cabo trabajo de investigación adicional sobre el proceso al sulfato descrito y reivindicado en la solicitud internacional PCT/AU2004/001421 desde la fecha de prioridad de 17 de octubre de 2003 de la solicitud internacional y ha identificado varias características que no se dan a conocer en la solicitud internacional y que son importantes, por separado y en combinación, a fin de hacer funcionar el proceso eficazmente.

15 Las solicitudes internacionales WO-A-2006/105611 (PCT/AU2006/000468), WO-A-2006/105612 (PCT/AU2006000469), WO-A-2006/105613 (PCT/AU2006/000470), y WO-A-2006/105614 (PCT/AU2006/000471) a nombre de la solicitante describen y reivindican invenciones que se refieren a varias de estas características.

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

La presente invención está basada en el entendimiento de que es muy ventajoso tratar la solución de proceso del paso de lixiviación (a) para reducir la concentración de, y con preferencia eliminar totalmente, el ion férrico de la solución de proceso aguas arriba del paso de precipitación del sulfato de titanilo (c).

25 Antes de llegar al entendimiento anterior, la solicitante había supuesto que el ion férrico en la solución de proceso no precipitarían con el sulfato de titanilo en el paso de precipitación del sulfato de titanilo (c) o que, en el caso los iones precipitaran de hecho, el precipitado se encontraría en una forma soluble y podría eliminarse fácilmente por lavado y no permanecería con el sulfato de titanilo precipitado. La solicitante encontró en el trabajo de investigación que, de hecho, los iones férricos precipitan en una forma que no se disuelve fácilmente y tiende a ser arrastrada con el sulfato de titanilo a los pasos subsiguientes del proceso, teniendo un efecto adverso sobre estos pasos del proceso y sobre la calidad final del producto.

30 La solicitante se ha dado cuenta también de que la disminución de la concentración de ion férrico en la solución de proceso procedente del paso de disolución (b) de la ilmenita en el proceso convencional al sulfato por el uso de SO_2 gaseoso como reemplazamiento parcial o total de la chatarra de hierro, aporta ventajas considerables al proceso.

35 Conforme a ello, en términos amplios, la presente invención proporciona un proceso al sulfato conforme a la reivindicación 1. Se define también en esta memoria 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 pasos de digestión y/o lixiviación que forman una solución de proceso que incluye una solución ácida de sulfato de titanilo ($TiOSO_4$) y sulfato de hierro ($FeSO_4$) a partir del material titanífero sólido y la hidrólisis y otros pasos que forman dióxido de titanio a partir del sulfato de titanilo en la solución de proceso, y se caracteriza por un paso de tratamiento del ion férrico consistente en tratar la solución de proceso de los pasos de digestión y/o de lixiviación con SO_2 gaseoso y un catalizador y reducir la concentración de ion férrico de la solución de proceso y producir ácido y se caracteriza adicionalmente por suministrar el ácido a otras operaciones unitarias en el proceso.

En el contexto del proceso convencional al sulfato, como se describe arriba, preferiblemente el paso de tratamiento del ion férrico se lleva a cabo antes del paso de hidrólisis del proceso.

50 En el contexto del proceso al sulfato de la solicitante, en términos amplios, el proceso incluye los pasos de:

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

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

(c) precipitar sulfato de titanilo a partir de la solución de proceso del paso (b);

60 (d) separar el sulfato de titanilo precipitado de la solución de proceso;

(e) tratar el sulfato de titanilo precipitado y producir una solución que contiene sulfato de titanilo;

(f) hidrolizar el sulfato de titanilo en la solución y formar una fase sólida que contiene óxidos de titanio hidratados y una fase líquida;

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

(h) calcinar la fase sólida del paso (g) y formar dióxido de titanio, y

5 en donde el paso de tratamiento del ion férrico reduce la concentración de ion férrico de la solución de proceso aguas arriba del paso de precipitación del sulfato de titanilo (c).

Preferiblemente, el paso de tratamiento del ion férrico reduce la concentración de iones férricos en la solución de proceso hasta menos de 5 g/L.

10 Más preferiblemente, el paso de tratamiento del ion férrico reduce la concentración de ion férrico en la solución de proceso hasta menos de 2 g/L.

15 Preferiblemente, el paso de tratamiento del ion férrico reduce la concentración de ion férrico en la solución de proceso en una proporción tal que la concentración de hierro en la solución de sulfato de titanilo derivada del sulfato de titanilo precipitado (e) es menor que 5 g/L. En este contexto, se indicará que la referencia a "concentración de hierro" es una referencia a la concentración de hierro total, es decir hierro en los estados férrico y ferroso.

20 Más preferiblemente, la concentración de hierro en la solución de sulfato de titanilo derivada del sulfato de titanilo precipitado es menor que 4 g/L.

Más preferiblemente, la concentración de hierro en la solución sulfato de titanilo derivada del sulfato de titanilo precipitado es menor que 2 g/L.

25 Particularmente, se prefiere que la concentración de hierro en la solución de sulfato de titanilo derivada del sulfato de titanilo precipitado sea menor que 1 g/L.

30 El paso de tratamiento del ion férrico puede incluir tratar la solución de proceso con uno cualquiera o más de iones Ti^{3+} , SO_2 gaseoso, H_2 gaseoso, polvo de Zn, polvo de Al, y hierro tal como chatarra de hierro, y reducir los iones férricos a iones ferrosos.

35 El proceso puede incluir suministrar (I) una parte de la solución de proceso que ha sido tratada con SO_2 gaseoso en el paso de tratamiento del ion férrico (y por consiguiente tiene una concentración menor de ion férrico) y (II) la solución de proceso como alimentación para el paso de tratamiento del ion férrico. Este uso de la solución de proceso tratada hace que sea posible mantener la concentración de ion férrico por debajo de un límite que tiene impacto sobre la solubilidad de SO_2 en la solución de proceso.

40 Alternativamente, el problema del límite de solubilidad puede abordarse realizando el paso de tratamiento del ion férrico con SO_2 gaseoso en una sucesión de etapas, reduciendo cada etapa sucesiva una parte adicional de los iones férricos a iones ferrosos.

45 El paso de tratamiento del ion férrico puede incluir los pasos de dispersar SO_2 en la solución de proceso para cargar la solución de proceso con una cantidad estequiométrica de 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 carbón activado, y borboteo la solución con nitrógeno o aire para eliminar cualquier SO_2 sin reaccionar.

El paso de tratamiento del ion férrico puede incluir tratar la solución de proceso primeramente con SO_2 gaseoso y hacer pasar después de ello la solución de proceso a través de hierro tal como chatarra de hierro.

50 El proceso puede incluir adicionalmente un paso de precipitación del sulfato de hierro de la solución de proceso procedente del paso (b) y/o la solución de proceso empobrecida procedente del paso (d).

El paso de tratamiento del ion férrico puede llevarse a cabo antes o después del paso de precipitación del sulfato de hierro.

55 Preferiblemente, el paso de tratamiento del ion férrico se lleva a cabo después del paso de precipitación del sulfato de hierro.

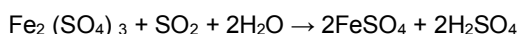
Preferiblemente, el proceso incluye suministrar la solución de proceso separada del paso (d) y/o la fase líquida separada del paso (g) al paso de lixiviación (a).

60 El proceso de la presente invención incluye las reacciones típicas siguientes.

Lixiviación:



Reducción del ion férrico:

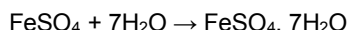


5



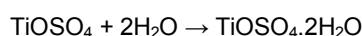
Cristalización del sulfato ferroso:

10

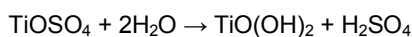


Precipitación del sulfato de titanilo:

15

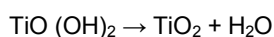


Hidrólisis:



20

Calcinación:



25

La solicitante ha llevado a cabo trabajo experimental a 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 únicamente a modo de ejemplo con referencia a los dibujos que se adjuntan, de los cuales:

30

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

La Figura 2 es una serie de gráficos obtenidos en un programa experimental expuesto en el Ejemplo 1 que investigó la reducción del hierro férrico utilizando SO_2 gaseoso;

35

La Figura 3 es una serie de curvas de reducción de Fe^{3+} obtenidas durante el programa experimental del Ejemplo 1;

La Figura 4 es un dibujo del esquema experimental utilizado en el programa experimental descrito en el Ejemplo 2;

40

La Figura 5 es una gráfica de aumento en hierro total frente a concentración de ácido, obtenida en el programa experimental expuesto en el Ejemplo 2; y

45

La Figura 8 es una gráfica de concentración de Ti^{3+} frente a potencial de oxidación/reducción, obtenida en el programa experimental expuesto en el Ejemplo 2.

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

50

(a) lixiviación;

(b) reducción del ion férrico;

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

55

(d) cristalización del sulfato de titanilo;

(e) disolución del titanio;

(f) hidrólisis para pigmento;

(g) blanqueo;

5

(h) calcinación; y

(i) acabado.

10 Cada uno de los pasos (a) a (h) anteriores se describen en lo sucesivo por turno.

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 de acuerdo con el proceso al sulfato de la solicitante. La presente invención no se limita a este material titanífero. Adicionalmente, la presente invención no se limita al proceso al sulfato de la solicitante.

15

Con referencia al diagrama de flujo de la Figura 1, la ilmenita seca procedente de un área de almacenamiento se pretrata en un paso de pretratamiento 1, tal como el proceso de pre-tratamiento de ilmenita descrito y reivindicado en la solicitud internacional PCT/AU2005/000387 a nombre de la solicitante. Alternativamente, la ilmenita puede pretratarse por un proceso convencional tal como molienda. La descripción en la solicitud internacional se incorpora en esta memoria por remisión.

20

(a) Paso de Lixiviación

25 La ilmenita pretratada se suministra luego al paso de lixiviación.

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 diagrama de flujo o en tanques múltiples (no representados) dispuestos en serie.

30

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

35 Las etapas de lixiviación pueden realizarse en modalidad continua o en modalidad de lotes.

Las fuentes de ácido siguientes se añaden a ambas etapas de lixiviación: ácido sulfúrico fresco de 98%, filtrado que contiene ácido sulfúrico al 35-40% procedente de pasos aguas abajo en el proceso, y ácido recuperado que contiene ácido sulfúrico al 20-30% de pasos aguas abajo en el proceso.

40

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

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 producto de desecho.

50

La carga de sólidos en el paso de lixiviación se controla 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 precipiten prematuramente sulfato ferroso o sulfato de titanilo.

55

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

La baja acidez en las etapas de lixiviación puede causar la hidrólisis y precipitación prematuras de $TiO(OH)_2$. Típicamente, esto llega a ser importante por debajo de aproximadamente 425 g/L H_2SO_4 . Por encima de 450 g/l H_2SO_4 , es asimismo posible cristalizar prematuramente sulfato de titanilo dihidratado, $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$.

60

(b) Paso de Reducción del Ion Férrico

65

El propósito del paso de reducción del ion férrico 17 es eliminar el ion férrico de la solución de proceso suministrada

del paso de lixiviación antes del paso de precipitación del sulfato de titanilo.

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

La reducción del hierro férrico se consigue por tratamiento de la solución de proceso para el paso de lixiviación con un reductor adecuado, tal como uno cualquiera o más de iones Ti^{3+} , SO_2 gaseoso, 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 realizado trabajo experimental expuesto más adelante en esta memoria bajo el encabezamiento "Ejemplos" que ha establecido que el 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.

Específicamente, el trabajo experimental estableció que:

- Los iones férricos pueden reducirse a iones ferrosos con SO_2 .
- El carbón activado es un catalizador eficaz para aumentar la velocidad de reacción.
- El carbón activado puede añadirse directamente a una solución de proceso, similar al proceso de Pasta de Carbono utilizado en la recuperación de 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 del ion férrico por SO_2 .
- El ácido producido por la reducción con SO_2 del ion férrico puede utilizarse en la lixiviación de la ilmenita.
- Los iones férricos pueden reducirse a iones ferrosos, y Ti^{4+} puede reducirse a Ti^{3+} con hierro metálico, por ejemplo en 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 forma de chatarra de hierro.

El trabajo experimental incluía también experimentos para optimizar la reducción con SO_2 y chatarra de hierro variando las condiciones iniciales de química y temperatura. Para el sistema de SO_2 , se estudiaron la dispersión del gas y las velocidades de adsorción, así como las velocidades de reacción en la columna del carbono activado. Para el sistema de chatarra de hierro, se estudiaron los efectos de temperatura, concentración de ácido y velocidad de flujo.

La solicitante cree en esta etapa que una opción de proceso preferida para una solución de proceso procedente del paso de lixiviación incluye utilizar SO_2 para reducir la mayor parte del ion férrico en una solución de proceso a iones ferrosos y después de ello, en caso necesario, utilizar hierro por ejemplo en forma de chatarra de hierro para reducir los iones férricos restantes y proporcionar aproximadamente 0 a 1 g/L de Fe^{3+} en solución.

Más específicamente, la opción de proceso preferida incluye los pasos de dispersar SO_2 en la solución de proceso para cargar la solución de proceso con una cantidad estequiométrica de SO_2 para la reacción con el ion férrico y reducir los iones férricos a iones 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 a fin de eliminar cualquier SO_2 sin reaccionar, y en caso necesario poner en contacto la solución con chatarra de hierro para reducir cualesquiera iones férricos remanentes.

La solución procedente del borboteador puede requerir enfriamiento hasta por debajo de $50^\circ C$ a fin de evitar la pasivación de la chatarra de hierro en la etapa siguiente.

La etapa de contacto con la chatarra de hierro puede incluir hacer bajar y retirar las balas de chatarra de hierro desestañada a y desde un tanque que contiene la solución a fin de controlar la cantidad de Fe^{3+} en solución.

El paso de eliminación del ion férrico podría realizarse antes del paso de precipitación de la caparrosa, que elimina el hierro, o después del paso de precipitación de la caparrosa en el que se requiere ácido adicional para el paso de precipitación de sulfato de titanilo.

Una opción alternativa del proceso consiste en incluir los pasos siguientes: dispersar SO_2 en la solución de proceso a medida que la solución entra por la base de una columna de carbono activado, seguido por borbotear nitrógeno o

aire en la solución a fin de eliminar cualquier SO₂ sin reaccionar. En esta opción del proceso, la solución contiene 0-1 g/L Fe³⁺ y no debería tratarse ulteriormente para reducción del ion férrico.

5 La solicitante ha encontrado que es ventajoso detener la reducción de tal modo que casi la totalidad del ion férrico se haya reducido al estado ferroso, sin generación de cantidad alguna de titanio trivalente libre. Esto minimiza la coprecipitación de vanadio con el compuesto intermedio sulfato de titanilo, y la contaminación indeseable de la solución de titanio resultante por vanadio.

10 (c) Paso de Precipitación de Sulfato Ferroso

Prácticamente la totalidad del hierro en solución abandona finalmente el circuito como cristales de sulfato ferroso de color verde, típicamente sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄·7H₂O), en un paso de cristalización del sulfato ferroso, es decir caparrosa, 19.

15 Una cantidad importante de agua se rechaza también del proceso en el sulfato ferroso. Esto permite la recuperación y reciclaje de ácido de concentración media procedente del paso de hidrólisis 31 aguas abajo, lo que conduce a un consumo global de ácido por tonelada de producto TiO₂ mucho menor.

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

25 La eliminación de agua por evaporación durante o después del paso de precipitación de sulfato ferroso 19 puede incluirse para proporcionar un crédito adicional de agua, permitiendo la recuperación de una mayor cantidad de ácido diluido.

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

El sulfato ferroso puede venderse directamente o convertirse en otro producto vendible.

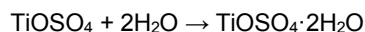
35 Aunque quedan en solución 40 g/L Fe (en estado ferroso), el hierro se recircula a lo largo del diagrama de flujo del proceso y vuelve finalmente al paso de precipitación de sulfato ferroso 19. Por tanto, los cristales de sulfato ferroso son esencialmente el único punto de salida para hierro del circuito.

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

40 (d) Paso de Precipitación de Sulfato de Titanilo

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

45 Las condiciones de proceso hacen que precipite titanio de la solución de proceso en forma de sulfato de titanilo dihidratado, TiOSO₄·2H₂O, y forme una lechada de acuerdo con la reacción siguiente:



50 El mecanismo real de la precipitación no está claro.

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

La precipitación es muy lenta por debajo de 90°C.

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

60 Los sólidos precipitados se encuentran en forma de agujas largas (típicamente de 1 μm de anchura por 100% de longitud). La morfología semejante a agujas causa problemas importantes de reología en el paso de precipitación del sulfato de titanilo, lo que afecta a la manipulación en el paso y en los pasos de aguas abajo en el proceso. El problema es importante en la medida en que incluso cargas de sólidos muy bajas pueden dar como resultado lechadas semejantes a papillas que se resisten al bombeo y la agitación.

65 En una realización particular, el tanque de precipitación tiene un tubo de aspiración vertical que tiene una entrada

superior y una salida inferior, estando localizado el tubo de aspiración para dividir el tanque en una cámara exterior y una cámara cilíndrica central. El ensamblaje incluye también un rotor para ayudar a la circulación de la lechada. La lechada fluye a través del tubo de aspiración y la cámara exterior en el tanque.

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

10 Los sólidos precipitados en la lechada que se descarga del tanque de precipitación se separan de la lechada en un filtro 23, preferiblemente un filtro de presión, en una torta de filtración y un filtrado. Los sólidos precipitados en la torta de filtración se lavan en el filtro 23 con ácido reciclado del paso de hidrólisis, dado que esto aumenta la pureza de la solución de alta concentración de Ti que va a la hidrólisis.

15 Se utiliza un lavado con agua cuidadosamente controlado para desplazar una cantidad óptima de ácido remanente en la torta de filtración en el filtro 23. La condición de la concentración de ácido hasta por debajo de 200 g/L desestabiliza los sólidos, conduciendo a la disolución final de los sólidos. Se utiliza luego prensado y/o soplado con aire de la torta a fin de controlar el contenido de humedad de la torta.

20 El filtrado procedente del filtro 23 contiene aproximadamente 35-50% H₂SO₄, 5 g/L Ti y 40 g/L Fe. Algo del filtrado puede reciclarse si es necesario al tanque de la unidad de precipitación de sulfato de titanilo 21 por una línea 75. El resto se envía a las etapas de lixiviación 3, 5 por las líneas 25.

(e) Paso de Disolución del Titanio

25 La torta de filtración 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 de alta concentración de Ti. Pueden utilizarse también temperaturas más bajas, aunque el tiempo de disolución puede ser mayor que 2 horas.

30 La concentración diana de Ti es al menos 200 g/L Ti (como TiO₂). La solicitante ha conseguido concentraciones de Ti que exceden considerablemente de 300 g/L Ti (como TiO₂) en trabajos de laboratorio y planta piloto.

Además, en el trabajo experimental que incluía control del ion férrico que se ha descrito arriba, la solicitante alcanzó concentraciones menores que 5 g/L Fe en la torta de filtración.

35 El proceso de disolución requiere preferiblemente menos de 100 g/L de ácido en la solución contenida en la torta de filtración 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 alta concentración puede ser muy bajo.

40 La solución de alta concentración producida en tanque agitado 35 se filtra a través de un cartucho de filtración (no representado) para eliminar materia silíceas y otras materias particuladas finas.

45 Al contrario que los sulfatos metálicos normales, el TiOSO₄·2H₂O en la torta de filtración no se disuelve inmediatamente en agua. Además, su solubilidad en H₂SO₄ de concentración mayor que 20%, es muy baja. Esto sugiere que el proceso no es estrictamente una disolución. La notable solubilidad de Ti a acidez baja (> 200 g/L Ti) comparada con H₂SO₄ al 20% (~5 g/L Ti) respalda esta opinión.

(f) Paso de Hidrólisis

50 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.

La misma puede utilizarse también para precipitación continua o por lotes de TiO(OH)₂ de grano grueso de alta pureza.

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

60 La solución de proceso se somete a pretratamiento antes del paso de hidrólisis 31 para generar aproximadamente 2 g/L de Ti³⁺ en la solución por medios convencionales. El Ti³⁺ protege contra la oxidación de cualquier cantidad de hierro a Fe³⁺, que en caso contrario coprecipita con el Ti e imparte color indeseable al pigmento.

La solución de proceso se ajusta con ácido a una ratio A/T adecuada para hidrólisis de pigmentos, utilizando H₂SO₄ concentrado o preferiblemente filtrado de hidrólisis.

65 La ratio A/T es un parámetro clave del proceso. La ratio A/T se define como:

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

ES 2 524 019 T3

Todos los parámetros se expresan en g/L.

5 En la práctica, la concentración de [ácido libre + ácido combinado en TiOSO_4] se mide por una simple valoración a pH 7 con solución de hidróxido de sodio, y el valor $[\text{TiO}_2]$ g/L es $\text{Ti g/L} \div 0,6$.

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 tamaño de partícula requerido para la industria de pigmentos.

10 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°C.

15 La solución de proceso se precalienta también a aproximadamente 96°C y se bombea luego a través del tanque de hidrólisis por lotes durante un periodo de tiempo fijo.

20 El tanque de hidrólisis está equipado con calentamiento por vapor y un agitador inclinado de tipo compuerta, que opera a baja velocidad. Preferiblemente, el calentamiento con vapor es indirecto a fin de que el filtrado no se diluya por el condensado.

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

30 Después del bombeo de la totalidad de la solución de proceso a través o el vertido gota a gota de la misma desde un tanque de alimentación por gravedad, la temperatura de la lechada se eleva cuidadosamente hasta el punto de ebullición (típicamente a 1°C/minuto).

La lechada se hierva luego durante aproximadamente 5 horas, llegado cuyo tiempo el Ti remanente en solución ha reducido a aproximadamente 5 g/L.

35 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.

40 No existe requerimiento especial alguno para la filtración una vez que el tamaño de partícula ha sido establecido ya. En la industria se utilizan una gama de filtros. Las partículas se unen unas a otras naturalmente por floculación y la velocidad de filtración es lo 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_2SO_4 . Éste se devuelve por una línea 11 al filtro 23 aguas abajo del tanque de precipitación del sulfato de titanilo 21.

45 (g) Paso de Blanqueo

La torta de filtración de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ que se descarga del filtro 37 se convierte de nuevo en pulpa con ácido en un paso de blanqueo 43.

50 Se añade titanio trivalente para separar por lixiviación reductiva cromóforos tales como Fe, Cr, Mn y V, que en caso contrario reducirían la blancura del pigmento final.

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

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

(h) Paso de Calcinación

60 La torta de filtración de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ procedente del paso de blanqueo 43 se mezcla con varios 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% de K_2O como K_2SO_4 , 0,6% de ZnO como ZnSO_4 y 0,3% de P_2O_5 como H_3PO_4 .

65 Los aditivos controlan el desarrollo de los cristales de rutilo durante la calcinación, de tal modo que el tamaño de los cristales es $0,27 \pm 0,03 \mu\text{m}$, la rutilización es $98,5 \pm 0,5\%$, los cristales tienen forma lenticular y no se sinterizan unos con otros.

El producto obtenido en el calcinador 69 se transporta luego a los consumidores aguas abajo.

Ejemplos - Paso de Reducción del Ion Férrico (b)

5 Como se ha indicado arriba en la sección (b) titulada "Paso de Reducción del Ion Férrico", la solicitante ha llevado a cabo trabajo experimental sobre la reducción del ion férrico de las soluciones de proceso. Los Ejemplos 1 y 2 siguientes exponen una parte del trabajo experimental.

10 Ejemplo 1 - Tratamiento con SO₂ gaseoso de los iones férricos.

Este programa experimental se centró en el uso de SO₂ gaseoso para reducir los iones férricos.

15 Se introdujo SO₂ gaseoso en 4L de una solución de proceso en un reactor de cultivo de 5L provisto de chapas de desviación, agitado por un rotor de titanio Chemineer CD6 a 500 rpm.

20 La solución de proceso contenía: 50-80 g/L TiO₂; menos de 15 g/L iones férricos; 30-80 g/L iones ferrosos; y 350-500 g/L ácido libre. Se dispuso una botella de SO₂ gaseoso en una balanza y se utilizó un medidor de velocidad de flujo para controlar el suministro de gas.

25 El SO₂ gaseoso se añadió a la solución de proceso por medio de un tubo borboteador de vidrio dispuesto inmediatamente debajo del rotor. Se adaptó una válvula de una sola vía para evitar el retorno de solución a la botella. El SO₂ gaseoso se introdujo al comienzo del experimento y se interrumpió después, una vez que la solución se bombeó a una columna de carbono. La temperatura se controló a 60°C por una plancha caliente infrarroja y un termopar de tipo K.

30 La solución de proceso rica en SO₂ se bombeó desde el reactor arriba mencionado a la base de una columna de carbono con una bomba peristáltica Watson Marlow 520U y se dejó volver al reactor desde un tubo situado en la cabeza de la columna. El flujo de la columna se mantuvo constante a 100 mL/min y todos los experimentos se realizaron a 60°C. La columna estaba construida de un plástico resistente a los ácidos con extremos de Teflón en los cuales se habían incorporado anillos-O de caucho. La columna tenía una altura de 450 mm y un diámetro interior de 46 mm.

35 El carbón activado utilizado para todos los experimentos era Aquacarb 207C.

La concentración de SO₂ se midió por una valoración de ion Fe(II) sobre las muestras borboteadas y no borboteadas. La concentración de SO₂ gaseoso (g/L) se determinó por la diferencia entre volumen de reactivo de valoración referido a volumen de parte alícuota.

40 Se tomaron muestras tanto del reactor como directamente del tubo de descarga de la columna cada hora.

45 Los resultados del programa experimental se resumen en los gráficos de la Figura 2. La Figura 2(a) muestra el cambio en concentración de Fe³⁺ con el tiempo en el reactor e inmediatamente después del paso a través de la columna de carbono. La Figura 2(b) muestra la disminución en concentración de ambos reactivos - SO₂ y Fe³⁺ en la solución que sale de la columna de la que puede obtenerse el análisis cinético preliminar. Las Figuras 2(c) y 2(d) muestran el cambio en acidez libre después de la oxidación de SO₂.

50 La Figura 2(a) muestra que había una disminución en Fe³⁺ tanto del reactor como de la columna y demuestra una concentración notablemente reducida de Fe³⁺ que sale de la columna.

55 La Figura 2(b) muestra que había una disminución en las concentraciones tanto de Fe³⁺ como de SO₂ en la corriente de descarga de la columna. Ambas disminuían de modo exponencial aproximadamente a la misma velocidad y exhibían una dependencia lineal cuando el logaritmo natural se representa frente al tiempo (Figura 2(c)). Esto indica que la velocidad de consumo de cada reactivo es similar y que ni SO₂ ni Fe³⁺ está limitando la cinética de reacción en las condiciones examinadas.

La Figura 2(d) muestra que había un aumento de acidez correspondiente después de la oxidación de SO₂.

60 Fe³⁺ y SO₂ pueden reaccionar en solución sin la presencia de un catalizador de carbono, pero esto ocurre a una velocidad aproximadamente tres órdenes de magnitud más lentamente que en presencia del catalizador de carbono. El catalizador de carbono proporciona una superficie sobre la cual pueden adsorberse SO₂ y Fe³⁺ y promueve la transferencia de electrones entre especies químicas. El área de la superficie del catalizador tiene por consiguiente un efecto importante sobre la velocidad de reacción.

65 En la Figura 3 se superponen una serie de curvas de reducción Fe³⁺ obtenidas durante el programa experimental. Es inmediatamente evidente por este gráfico la importancia que tiene la concentración de Fe³⁺ en la utilización de

SO₂ para tratar Fe³⁺. El gráfico muestra dos secciones distintas que demuestran una dependencia acusada de la concentración de Fe²⁺. Cuando las concentraciones de Fe²⁺ son altas, por ejemplo alrededor de 50 g/L, la concentración residual de Fe³⁺ no desciende por debajo de ~ 7 g/L; en contraste con la conversión prácticamente total de Fe³⁺ cuando las concentraciones de Fe²⁺ son bajas, a saber, aproximadamente 30 g/L.

5 Con objeto de determinar la vida del catalizador de carbono, soluciones de proceso frescas se dosificaron con SO₂ y se bombearon luego a través de la columna durante 6 horas. El cambio en la concentración de Fe³⁺ se midió por valoración directa y el grado de deterioro del efecto catalítico del carbono se determinó por la disminución en la reducción de Fe³⁺ a lo largo de dicho periodo de tiempo.

10 Estos tests se realizaron durante un tiempo acumulado de 936 horas (39 días) sin lavado alguno con agua entre los experimentos. No se observó pérdida alguna de la actividad catalítica durante este tiempo.

15 Sin embargo, la columna llegó a bloquearse físicamente, dando como resultado una contrapresión insostenible en la bomba. Se tomó una muestra del carbono y se analizó utilizando microscopía para identificar el sólido que precipitaba alrededor de los gránulos e identificar si existían cambios apreciables más en la superficie del carbono. El precipitado era TiOSO₄·2H₂O y no se observó diferencia alguna por microscopía en la superficie del carbono sin utilizar y utilizado por microscopía.

20 La columna se regeneraba fácilmente por bombeo a través de 6L de agua caliente (60°C). Ésta disolvía la totalidad del precipitado de TiOSO₄·2H₂O y la columna continuaba funcionando como al comienzo de los ensayos.

En previsión del aumento de escala de este proceso a una planta piloto y a escala comercial, se han examinado varias opciones de diseño diferentes. Éstas implican:

- 25
- Pre-dosificación de SO₂ en la solución de proceso seguida por bombeo a través de la columna de carbono en un solo paso.
 - Adición en paralelo de SO₂ y la solución de proceso directamente a la base de la columna.
 - Adición en contracorriente de SO₂ y la solución de proceso directamente a la base de la columna.
 - Borboteo del SO₂ en la solución de proceso que contiene una suspensión de carbono activado.
- 30

35 La solicitante ha determinado que son factibles todas estas opciones.

Ejemplo 2 - Tratamiento del ion férrico con chatarra de hierro

40 Este programa experimental se centró en el uso de hierro metálico en forma de chatarra de hierro para reducir los iones férricos.

Como ocurría con el programa experimental del Ejemplo 1, la solución de proceso contenía: 50-80 g/L TiO₂; menos de 15 g/L ion férrico; 30-80 g/L iones ferrosos; y 350-500 g/L ácido libre.

45 Se eligió chatarra de hierro desestañada como la fuente preferida de hierro metálico dado que la misma es pura y tiene un área de superficie elevada para la reacción. Otros tipos de chatarra de hierro que se examinaron fueron chatarra desmenuzada, que puede contener cantidades importantes de cinc y cobre, y punzonados de transformador que eran ricos en silicio y estaban recubiertos con un acabado limpio para evitar la corrosión.

50 En este ejemplo se utilizó el equipo utilizado en el Ejemplo 1. La Figura 4 es un dibujo del esquema experimental.

Específicamente, el equipo comprendía el reactor arriba mencionado, agitador y calentador. La bomba Watson Marlow se conectó desde el reactor a un tanque reforzado con fibra de vidrio. El tanque se construyó para retener un cubo de 150 mm de chatarra desestañada compactada.

55 La chatarra se compactó en caucho alrededor de los lados verticales con lámina de caucho para forzar el flujo de la solución a través de la chatarra. La solución se hacía volver luego por rebose al reactor. Se realizaron medidas del potencial de oxidación/reducción sobre las soluciones enfriadas y eran una medida fiable para indicación de hasta dónde había progresado la reducción.

60 Las pruebas iniciales realizadas en la prueba de la fase de diseño demostraron que el hierro metálico podía reducir tanto el hierro férrico como Ti⁴⁺.

- Efecto de la Concentración de Ácido

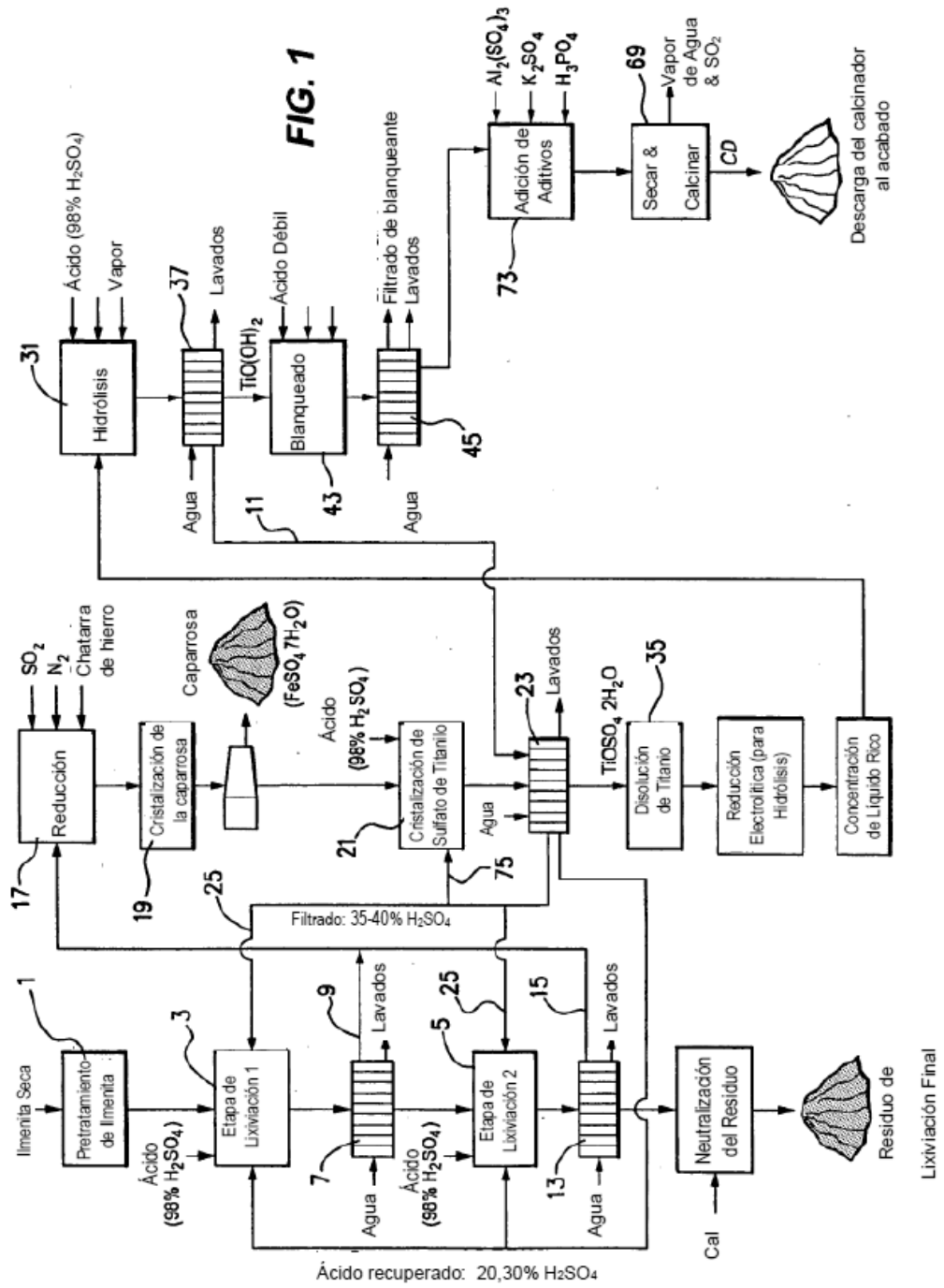
65 Se testaron tres concentraciones de ácido diferentes, 440, 470 y 500 g/L para evaluar el efecto de la concentración

de ácido.

- 5 Se encontró que a lo largo de este intervalo de concentración de ácido se registraba un efecto sobre la velocidad de reacción. La velocidad se midió entre concentraciones de ion férrico de 11 g/L y 2 g/L. A lo largo del intervalo de acidez testado, la disminución de la acidez daba como resultado el paso de mayor cantidad de hierro a la solución para alcanzar un nivel férrico comparable. A 400 g/L de ácido, el aumento de hierro era 44 g/L y éste disminuía sistemáticamente a lo largo de las operaciones con mayor contenido de ácido hasta 14 g/L para 500 g/L de ácido. La concentración máxima de ácido daba como resultado una concentración de hierro máxima total de 147 g/L.
- 10 Los resultados se presentan en el gráfico de la Figura 5.
- La velocidad de flujo a lo largo de la celda se hizo variar entre 100 y 500 mL/min para evaluar el efecto de este parámetro. El experimento se dispuso como un ensayo de un solo paso.
- 15 • Efecto de la Temperatura
- Se llevó a cabo un test a 75°C que dio como resultado un aumento en la velocidad de reacción comparado con la velocidad de reacción a temperatura inferior.
- 20 El tiempo requerido para eliminar totalmente el ion férrico era aproximadamente 25 minutos a 60°C y 10 minutos a 75°C. Sin embargo, el hierro total había aumentado en 50 g/L, mientras que el del ensayo previo a 60°C y la misma cantidad de ácido era 14 g/L.
- 25 • Efecto de la Concentración de Titanio
- Se testaron tres concentraciones de titanio, a saber 32, 35 y 37 g/L con un líquido de caparrosa empobrecido a 60°C, 450 g/L de ácido y una velocidad de flujo de 100 mL/min. En los tres casos, el tiempo para reducir la concentración del ion férrico desde 12 g/L a 2 g/L era aproximadamente 18 minutos.
- 30 • Pasivación
- 35 Durante algunas operaciones se apreció evidencia de que el hierro llegaba a pasivarse. Durante las operaciones se producía cierto desprendimiento de hidrógeno debido a la reacción del ácido y el hierro. Durante algunas operaciones, el desprendimiento de gas se ralentizó y la lectura del ORP comenzaba a aumentar. Esto ocurría con las operaciones por encima de 60°C y operaciones con acidez alta. Si se lavaba el bloque con agua, el tratamiento podría restablecer la reactividad del hierro.
- 40 En las operaciones de reducción con hierro, una vez que los iones férricos se reducían totalmente a iones ferrosos, el titanio en solución se reducía de Ti^{4+} a Ti^{3+} . Existe una gran diferencia en los potenciales de estas dos reacciones de tal modo que, cuando se reduce con hierro una vez que el potencial de oxidación/reducción pasa desde 300 mV a un valor inferior a cero, se ha convertido la totalidad del ion férrico.
- Una gráfica de concentración de Ti^{3+} frente a potencial de oxidación/reducción se muestra en la Figura 6.
- 45 A modo de ejemplo, la descripción de la presente invención en relación con el diagrama de flujo de la Figura 1 que es un ejemplo del proceso al sulfato de la solicitante.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso 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 pasos de digestión y/o lixiviación que forman una solución de proceso que incluye una solución ácida de sulfato de titanilo (TiOSO_4) y sulfato de hierro (FeSO_4) a partir del material titanífero sólido e hidrólisis y otros pasos que forman dióxido de titanio a partir del sulfato de titanilo en la solución de proceso, y se **caracteriza por** separar una fase sólida residual de la solución de proceso procedente de los pasos de digestión y/o lixiviación; introducir SO_2 gaseoso en las soluciones de proceso separadas; pasar la solución de proceso a través de una columna de carbono activado; reducir la concentración de iones férricos en la solución de proceso y producir ácido y suministrar el ácido a otras operaciones unitarias en el proceso; y borbotear nitrógeno o aire en la solución de proceso a fin de eliminar el dióxido de azufre que no ha reaccionado.
2. El proceso definido en la reivindicación 1 incluye los pasos de:
- (a) lixiviar material titanífero sólido con una solución de lixiviación que contiene ácido sulfúrico y formar la solución de proceso que incluye la solución ácida de sulfato de titanilo (TiOSO_4) y sulfato de hierro (FeSO_4);
 - (b) separar la solución de proceso y una fase sólida residual del paso de lixiviación (a);
 - (c) precipitar sulfato de titanilo de la solución de proceso del paso (b);
 - (d) separar el sulfato de titanilo precipitado de la solución de proceso;
 - (e) tratar el sulfato de titanilo precipitado y producir una solución que contiene sulfato de titanilo;
 - (f) hidrolizar el sulfato de titanilo en la solución y formar una fase sólida que contiene óxidos de titanio hidratado y una fase líquida;
 - (g) separar la fase sólida que contiene óxidos de titanio hidratados y la fase líquida; y
 - (h) calcinar la fase sólida del paso (g) y formar dióxido de titanio,
- y en el que el paso de tratamiento del ion férrico reduce la concentración de ion férrico de la solución de proceso aguas arriba del paso de precipitación del sulfato de titanilo (c).
3. El proceso definido en la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el que el paso de tratamiento del ion férrico reduce la concentración de ion férrico en la solución de proceso hasta hacerla inferior a 5 g/L.
4. El proceso definido en la reivindicación 2, en el que el paso de tratamiento del ion férrico reduce la concentración de ion férrico en la solución de proceso en un grado tal que la concentración de hierro en la solución de sulfato de titanilo derivada del sulfato de titanilo precipitado (e) es menor que 5 g/L.
5. El proceso definido en la reivindicación 2, en el que el paso de tratamiento del ion férrico incluye tratar la solución de proceso con uno cualquiera o más de iones Ti^{3+} , SO_2 gaseoso, H_2 gaseoso, polvo de Zn, polvo de Al, y hierro tal como chatarra de hierro y reducir los iones férricos a iones ferrosos.
6. El proceso definido en la reivindicación 1 ó 2, que incluye suministrar (i) una parte de la solución de proceso que se ha tratado con SO_2 gaseoso en el paso de pretratamiento de los iones férricos (y por consiguiente tiene una concentración menor de ion férrico) y (ii) la solución de proceso como alimentación para el paso de tratamiento del ion férrico.
7. El proceso definido en la reivindicación 1 ó 2, en el que el paso de tratamiento del ion férrico incluye los pasos de dispersar SO_2 en la solución de proceso para cargar la solución de proceso con una cantidad estequiométrica de SO_2 para reacción con los iones férricos y reducción de los iones férricos a iones ferrosos, hacer pasar la solución a través de una columna de carbono activado, y borbotear con nitrógeno o aire la solución para eliminar cualquier cantidad de SO_2 que no haya reaccionado.
8. El proceso definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el que el paso de tratamiento del ion férrico incluye tratar la solución de proceso primeramente con SO_2 gaseoso y hacer pasar después de ello la solución de proceso a través de hierro tal como chatarra de hierro.
9. El proceso definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores incluye adicionalmente un paso de precipitación de sulfato de hierro para precipitar sulfato de hierro de la solución de proceso.



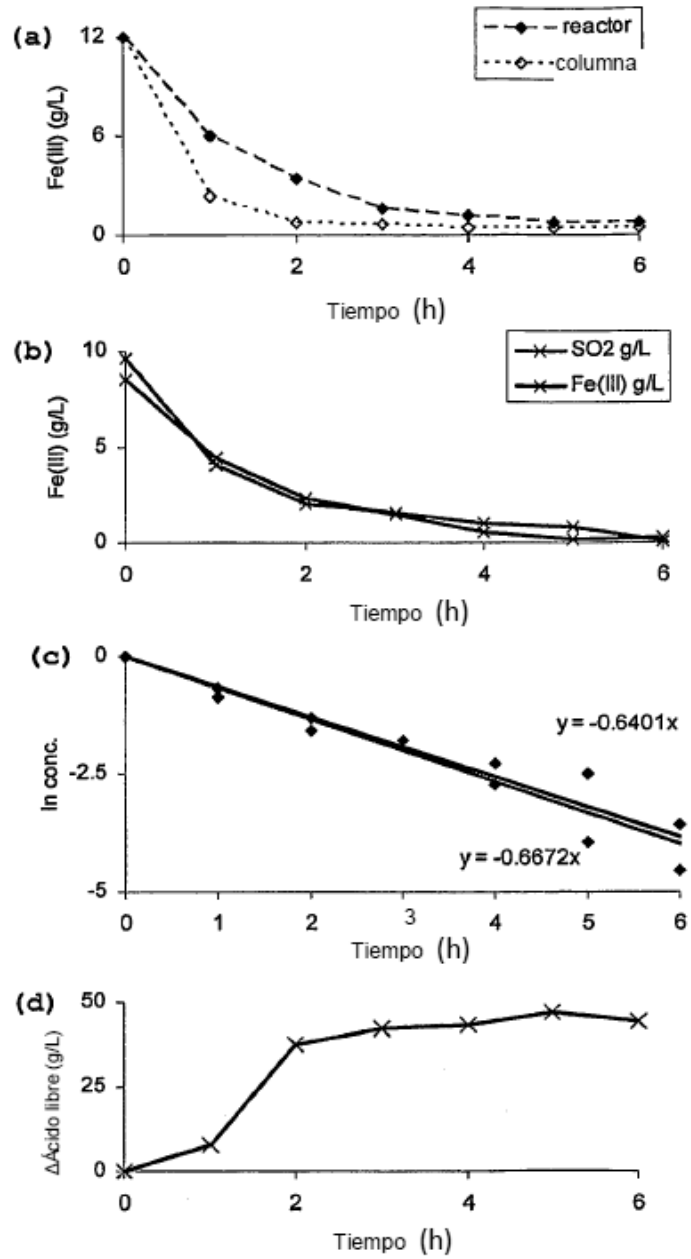


Figura 2: Una serie de gráficos obtenidos de cada operación experimental de reducción con SO₂-Fe(III) en el Ejemplo 1

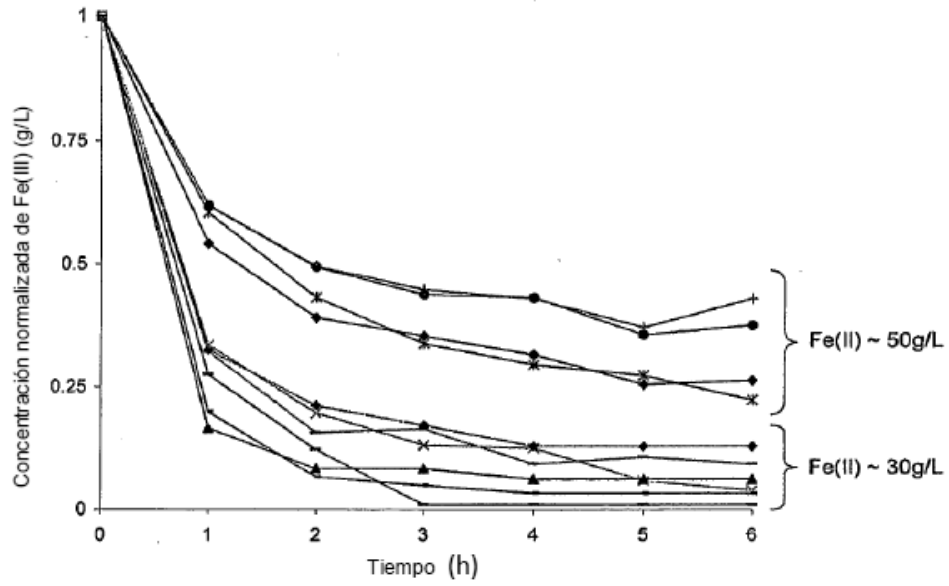


Figura 3: Gráficas superpuestas de la disminución en la concentración de Fe(III) con el tiempo de contacto solución/catalizador. Pueden observarse dos secciones distintas de este gráfico que muestran una dependencia acusada de la concentración de Fe(II).

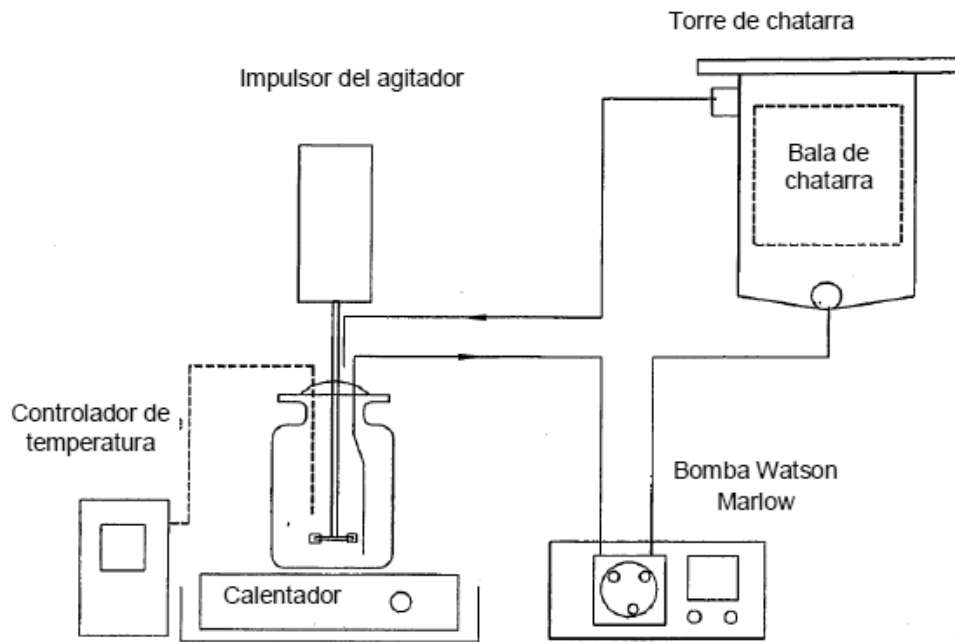
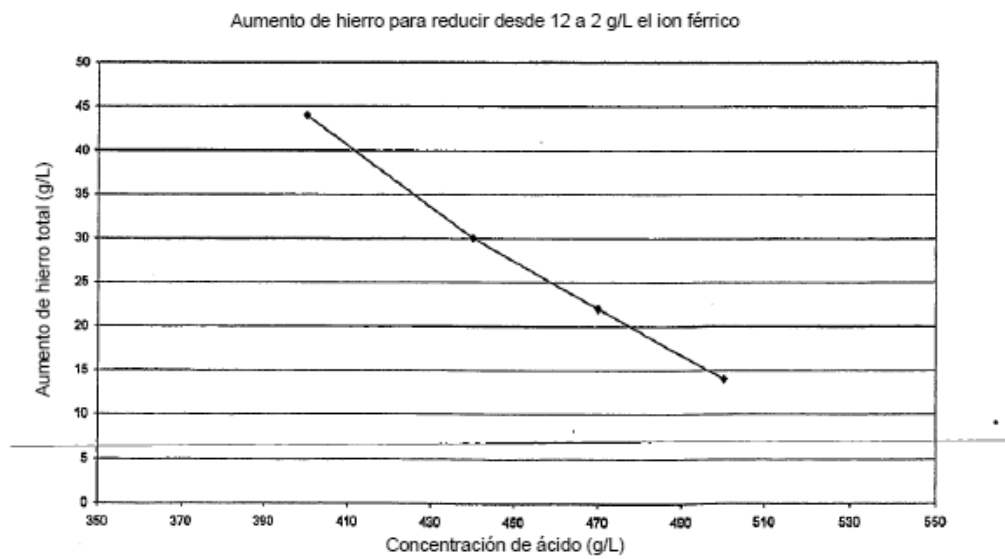


Figura 4 – Esquema Experimental de Reducción con Hierro para el Ejemplo 2



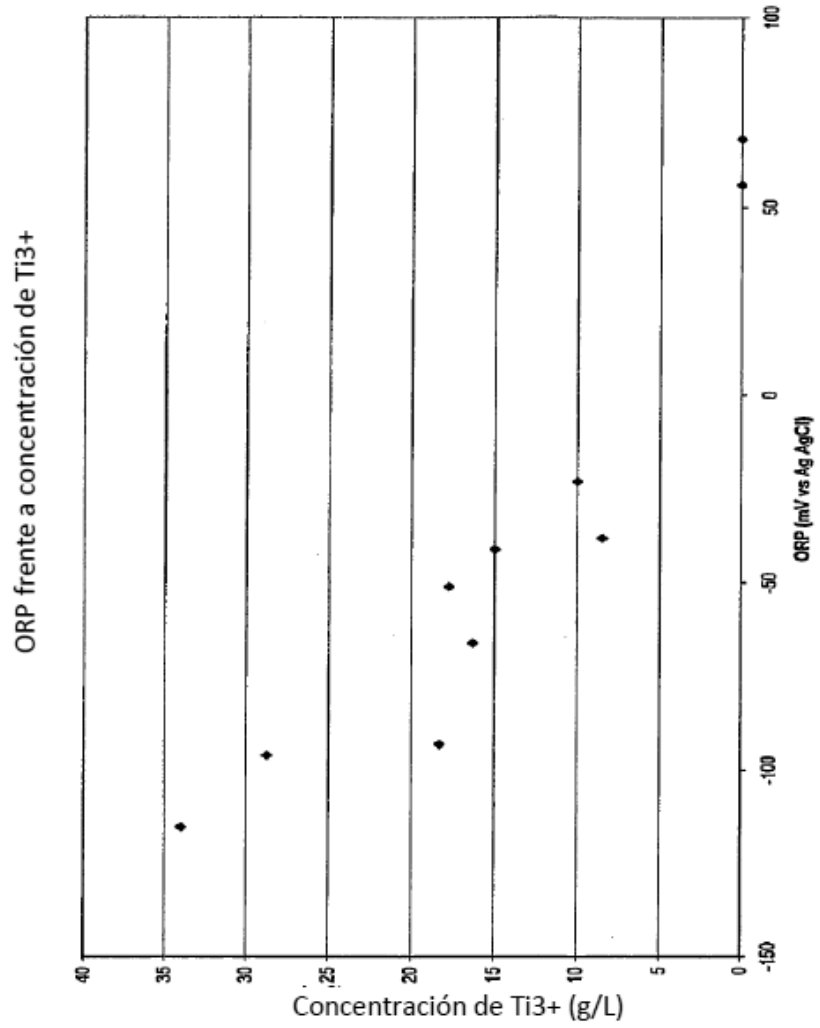


Figura 6 – Un gráfico de concentración de Ti3+ frente a ORP