

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 399**

51 Int. Cl.:

C01G 23/047 (2006.01)

C22B 34/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2004 PCT/GB2004/003925**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2005 WO05028369**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2004 E 04768471 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 1663871**

54 Título: **Procedimiento de recuperación de dióxido de titanio a partir de composiciones que contienen titanio**

30 Prioridad:

18.09.2003 GB 3218450
11.06.2004 WO PCT/GB2004/002543

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

16.04.2019

73 Titular/es:

THE UNIVERSITY OF LEEDS (100.0%)
Woodhouse Lane
Leeds LS2 9JT, GB

72 Inventor/es:

JHA, ANIMESH y
TATHAVADKAR, VILAS, DATTATRAY

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 709 399 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 de recuperación de dióxido de titanio a partir de composiciones que contienen titanio

La presente invención se refiere a un procedimiento para recuperar dióxido de titanio a partir de una composición que contiene óxido de titanio tal como un mineral.

5 Los suministros existentes de ilmenita y rutilo natural están bajo presión debido a un crecimiento constante en los mercados de TiO_2 y al aumento de la demanda de minerales de alto grado para la cloración directa o para la producción de rutilo sintético. Los nuevos depósitos de arena de playa/placer son de calidad variable y muchos no son adecuados para la mejora y la beneficiación utilizando los procedimientos comerciales existentes (en concreto, 'Challenges and Opportunities in the TiO_2 Feedstock Industry', AJM Global Mineral Sands Exploration and Investment Conference, Melbourne, 2003).

10 La mayoría de los minerales de TiO_2 tienen altas concentraciones de minerales de circonio y monacita debido a su proximidad geológica. Las impurezas de circonio y monacita en la materia prima reducen su valor de mercado. Las impurezas de actínidos y lantánidos crean problemas operativos (por ejemplo, alto consumo de cloro o lechos pegajosos) y generan desechos peligrosos con altas concentraciones de actínidos, lantánidos y otros metales pesados. Debido a las estrictas regulaciones ambientales en muchos países, el tratamiento y la eliminación de dichos desechos peligrosos de las industrias de pigmentos se ha convertido en un problema importante que está aumentando el coste del tratamiento y la gestión de desechos.

Los procedimientos convencionales para la beneficiación de los minerales de TiO_2 son

- 20 a) procedimientos físicos tales como separación gravitacional, magnética y eléctrica que se utilizan para separar la magnetita, monacita, circonio y otras gangas silíceas y
b) procedimientos químicos, en concreto, lixiviación ácida y formación de escoria de TiO_2 (reducción a alta temperatura) que se utilizan principalmente para eliminar el hierro (Becher, Benilite, Austpac).

25 Sin embargo, estos procedimientos requieren minerales de ilmenita de alta calidad. Si se usa para la beneficiación de los minerales de TiO_2 de bajo grado/muy radiactivos, el nivel de impurezas críticas como Cr_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 (que degradan las propiedades del pigmento) y CaO y SiO_2 (que crean problemas operativos tales como lechos pegajosos) es muy alto en el producto final. Además las impurezas de soluto (Fe, Nb, U, Th, Ce) en las fases de TiO_2 (pseudorutilo, ilmenita, anatasa) permanecen en la materia prima y terminan en la corriente de desechos del procedimiento de fabricación del pigmento (cloración o sulfatación). El procedimiento de formación de escoria (que es la principal fuente de materia prima para la fabricación de pigmentos) separa solo óxidos de hierro y la mayoría de las otras impurezas entran en la materia prima, por ejemplo, en las escorias de TiO_2 . El procedimiento de formación de escoria también se enfrenta a incertidumbres debido a su alto consumo de energía y emisión de gases de efecto invernadero.

35 En vista de las fuentes cambiantes (depósitos) de minerales de TiO_2 y las preocupaciones ambientales en relación con la eliminación de desechos, existe la necesidad de un enfoque ambientalmente más aceptable para la beneficiación de TiO_2 . Se han realizado varias investigaciones sobre el tostado de ilmenita con soda, principalmente en una atmósfera reductora con carbono (ed. Fathi Habashi, Handbook of Extractive Metallurgy, Vol. II, Publ.: Wiley-VCH, Berlín, 1997). Sin embargo, el rendimiento de TiO_2 en esta técnica no es muy alto (< 90 % en peso). El principal inconveniente de este procedimiento es que ni el hierro se separa en forma metálica ni se produce un producto lixiviable (Handbook of Extractive Metallurgy, [supra]). Se han realizado un número limitado de investigaciones sobre técnicas de tostado alcalino oxidativo. Sin embargo, el rendimiento de TiO_2 y la separación de actínidos y lantánidos está por debajo de los niveles requeridos para la cloración (documento US-A-6346223).

45 La presente invención busca mejorar la beneficiación de una composición que contiene óxido de titanio (tal como un mineral de TiO_2 de bajo grado o muy radiactivo) mediante la combinación de etapas de tostado y lixiviación selectiva. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento de beneficiación para la separación de impurezas de no lantánidos (por ejemplo, Fe, Ca, Si, V y Cr), pre-lantánidos (por ejemplo, Zr y Nb), lantánidos (por ejemplo, Ce y Nd) y actínidos (por ejemplo, U y Th) de depósitos titaníferos.

Vista desde un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para recuperar un producto de dióxido de titanio de una composición que contiene óxido de titanio que comprende:

- 50 (a) añadir a la composición que contiene óxido de titanio una o más sales alcalinas y un material que contiene alúmina para producir una carga;
(b) tostar oxidativamente la carga a una temperatura en el intervalo de 700 a 875 °C para producir una masa tostada; y
(c) recuperar el producto de óxido de titanio de la masa tostada.

55 El procedimiento de la invención puede mejorar con éxito una amplia gama de composiciones que contienen óxido de titanio y producir un producto de óxido de titanio de alta pureza (preferiblemente rutilo sintético) para su uso directo en la producción de pigmentos (cloración y sulfatación). Al tostar en presencia de un material que contiene

5 alúmina o un material que contiene óxido de calcio, el procedimiento de la invención puede conseguir una separación completa, eficiente y económica de grandes concentraciones de óxidos de hierro e impurezas de lantánidos y actínidos que de otro modo contribuyen a la materia prima en la producción de pigmentos. La adición de un material que contiene alúmina o un material que contiene óxido de calcio ayuda a eliminar no solo los minerales de circonio y monacita, sino también las impurezas de lantánidos y actínidos (solutos) presentes en la red de las fases de TiO_2 (rutilo, pseudorutilo, brookita, etc.). En ciertas realizaciones, el procedimiento también recupera los valores metálicos como subproductos de valor agregado y sales alcalinas, lo que reduce sustancialmente la cantidad de desechos y el uso de materias primas (en concreto, sal alcalina y alúmina) que pueden reciclarse para hacer el procedimiento económicamente viable.

10 Por "*composición que contiene óxido de titanio*" se entiende una mezcla de especies de óxido de metal en forma de compuesto o formas que incluyen titanio (TiO_2). La composición que contiene óxido de titanio puede ser sintética o (preferiblemente) natural, tal como un polvo, mena o mineral o una mezcla de los mismos. Se prefiere un material rico en titanio, tal como una mena (por ejemplo, ilmenita, anatasa, arenas de playa de ilmenita, escoria de titanio de bajo grado, rutilo natural o perovskita). Son preferidas mezclas titaníferas que incluyen además al menos una especie de hierro tales como una especie ferrosa o férrica (preferiblemente un óxido de hierro tal como FeO , Fe_2O_3 o Fe_3O_4). La mezcla titaníferas puede comprender además alúmina o sílice. La composición que contiene óxido de titanio puede ser un residuo de un procedimiento de cloración o sulfatación.

Preferiblemente, las menas de minerales se seleccionan del grupo que consiste en ilmenita, anatasa y perovskita.

Preferiblemente, la mena de minerales es una mezcla de ilmenita y perovskita.

20 Preferiblemente, la una o más sales alcalinas son una o más sales de metales alcalinos o alcalinotérreos. Preferiblemente, la una o más sales alcalinas son uno o más carbonatos, hidróxidos, bicarbonatos o sulfatos de un metal del grupo IA o grupo IIA o una mezcla de los mismos. Por ejemplo, la una o más sales alcalinas se pueden seleccionar del grupo que consiste en Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $NaOH$, $NaHSO_4$, $KHSO_4$, $KHCO_3$, $NaHCO_3$ y KOH . Se prefieren carbonato de sodio y/o potasio. La cantidad de sal alcalina se puede calcular basándose en la formación de compuestos alcalinos de TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 y P_2O_5 presentes en la composición (por ejemplo, mineral).

Preferiblemente, la etapa (a) comprende: añadir a la composición que contiene óxido de titanio una o más sales alcalinas, un material que contiene alúmina y un material que contiene óxido de calcio.

30 La etapa (b) se puede realizar en aire u otra fuente de oxígeno. La etapa (b) se puede realizar en un horno rotatorio convencional o en un horno de solera giratoria. La etapa (b) se puede realizar durante un período de tiempo adecuado (por ejemplo, 120 minutos).

La etapa (b) generalmente forma titanatos alcalinos y sales complejas de óxido.

35 La etapa (a) normalmente incluye mezclar (por ejemplo, mezclar homogéneamente) la composición que contiene óxido de titanio con una o más sales alcalinas y con al menos uno de los materiales que contienen alúmina y el material que contiene óxido de calcio para producir la carga. El material que contiene alúmina o el material que contiene óxido de calcio pueden someterse a una adición controlada a la composición que contiene óxido de titanio.

40 Preferiblemente, el material que contiene alúmina (por ejemplo, alúmina) está presente en la carga en una cantidad en el intervalo del 5 al 30 % en peso de la composición que contiene óxido de titanio, preferiblemente del 10 al 25 % en peso de la composición que contiene óxido de titanio, más preferiblemente del 15 al 22 % en peso (por ejemplo, aproximadamente el 20 % en peso) de la composición que contiene óxido de titanio. La cantidad precisa de materiales que contienen alúmina en la carga generalmente depende de la proporción de la composición que contiene óxido de titanio: sal alcalina, formación de fase líquida y la concentración de varias impurezas (principalmente óxidos de hierro, silicatos y fosfatos). El material que contiene alúmina puede ser alúmina, hidróxido de aluminio, arcilla que contiene Al_2O_3 o una mezcla de los mismos. También se puede usar un aluminato (por ejemplo, $NaAlO_2$). Durante la etapa (b), la alúmina y otras fases de la ganga en la composición que contiene óxido de titanio reaccionan con la sal alcalina y forman fases complejas de óxido (como las fases de Na-Al-Si-M-O) que aumentan la solubilidad y estabilidad de las ferritas, tales como la ferrita de sodio. Esta fase de sal compleja ayuda a separar los óxidos de hierro de la composición que contiene óxido de titanio.

50 El material que contiene óxido de calcio puede ser cal (es decir, CaO o $Ca(OH)_2$), óxido de calcio (por ejemplo, calcita) o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, el material que contiene óxido de calcio (por ejemplo, CaO) está presente en la carga en una cantidad en el intervalo del 0,1 al 5 % en peso de la composición que contiene óxido de titanio, preferiblemente del 1 al 4 % en peso de la composición que contiene óxido de titanio, más preferiblemente del 2 al 3 % en peso de la composición que contiene óxido de titanio. La adición del material que contiene óxido de calcio se basa en la formación de perovskita y las fases de tipo pirocloro de TiO_2 y ZrO_2 que pueden disolver altas concentraciones de, entre otros, elementos de las tierras raras –ETR– (por ejemplo, U o Th) y Nb (De Hoog et al., Mineralogical Magazine, 61, 721-725, 1997). Durante la etapa (b), el CaO reacciona con el TiO_2 y minerales de circonio y forma varios compuestos de Ca-Na-Ti-M-O como perovskita ($CaTiO_3$), zirconolita $[(Ca,Fe,Y,Th)_2(Fe,Ti,Nb)_3Zr_2O_7]$ y hiarneita $[(Ca,Mn,Na)_2(Zr,Mn)_5(Sb,Ti,Fe)_2O_{16}]$ que absorben ventajosamente la

mayor parte de las impurezas de lantánidos y actínidos en los minerales de monacita y circonio. Las impurezas del soluto en las fases ricas en TiO_2 se difunden hacia el CaTiO_3 formado en la superficie de los granos de TiO_2 .

La etapa (c) puede comprender:

- 5 (c1) añadir a la masa tostada un medio acuoso para producir una solución acuosa y un residuo sustancialmente insoluble.

El medio acuoso puede ser agua o una solución alcalina (por ejemplo, una solución alcalina diluida). Normalmente el agua se utiliza a una temperatura elevada. El agua caliente puede estar a una temperatura en el intervalo de 70 a 90 °C. La etapa (c1) se puede realizar en agua caliente durante 20 a 200 minutos, preferiblemente de 25 a 100 minutos (por ejemplo, 40 minutos).

- 10 En la etapa (c1), los compuestos alcalinos solubles en agua tales como aluminato, silicato, cromato, vanadato y fosfato de metal (por ejemplo, sodio) pueden disolverse en la solución acuosa. El medio acuoso se puede añadir repetidamente para lavar el residuo sustancialmente insoluble (normalmente hasta que el pH de los lavados alcanza aproximadamente 7).

Preferiblemente la etapa (c1) comprende:

- 15 (c1a) añadir agua a una temperatura elevada a la masa tostada para producir una solución acuosa y un residuo sustancialmente insoluble;
(c1b) añadir a la solución acuosa una fuente de alcalinidad para mejorar la separación selectiva de un precipitado fino.

- 20 El precipitado fino generalmente comprende partículas finas de composición que contiene óxido de titanio (por ejemplo, mineral) y constituyentes de sales alcalinas complejas (por ejemplo, Na-Al-Si-Fe-M-O) que precipitan como óxidos o hidróxidos de Fe, Nb, Al o ETR (por ejemplo, U y Th) debido a su solubilidad limitada. El precipitado fino se puede separar de la solución acuosa mediante técnicas convencionales, como la filtración.

- 25 La fuente de alcalinidad es preferiblemente una sal de amonio tal como un carbonato, sulfato, bisulfato o bicarbonato. Normalmente, la sal de amonio se añade en una cantidad de hasta el 5 % en peso para optimizar la cinética de precipitación.

Preferiblemente, el procedimiento comprende además:

- (d) la recuperación de valores metálicos del precipitado fino.

- 30 En la etapa (d), los valores metálicos pueden seleccionarse del grupo que consiste en material que contiene alúmina (por ejemplo, alúmina), material que contiene óxido de calcio (por ejemplo, CaO) y óxidos de metal (por ejemplo, óxido de hierro como Fe_2O_3 u óxido de niobio tal como Nb_2O_5).

Preferiblemente, el procedimiento comprende además:

- (e) recuperar los valores metálicos de la solución acuosa.

- 35 En la etapa (e), los valores metálicos pueden seleccionarse del grupo que consiste en sal alcalina, material que contiene alúmina (por ejemplo, alúmina), material que contiene óxido de calcio (por ejemplo, CaO), V_2O_5 , Fe_2O_3 y Cr_2O_3 . También se pueden recuperar los óxidos de Nb, Ta, Zr y ETR (por ejemplo, NbO, ZrO_2 , U_3O_8 , UO_2 , UO_3 , ThO_x).

Preferiblemente, la etapa (e) comprende:

- (e1) acidificar la solución acuosa.

- 40 La etapa (e1) se puede realizar mediante la adición de un ácido débil. Normalmente, el ácido es un ácido inorgánico (por ejemplo, un ácido inorgánico seleccionado del grupo que consiste en ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, un óxido ácido y mezclas de los mismos). La etapa (e1) puede controlarse mejor mediante el uso de un ácido orgánico débil tal como ácido fórmico, oxálico o ácido acético y/o CO_2 . Preferiblemente, el ácido es un óxido ácido, en particular preferiblemente dióxido de carbono. Por ejemplo, la etapa (e1) puede incluir: burbujear CO_2 gas a través de (o pasar ácido oxálico) a la solución acuosa. La adición de ácido débil y/o CO_2 proporciona un control preciso del pH para la precipitación selectiva de óxidos. El uso de un ácido con CO_2 también ayuda a la cinética del engrosamiento de la precipitación y, por lo tanto, reduce el atrapamiento de pequeñas partículas de óxidos de impureza con partículas ricas en TiO_2 más gruesas en el residuo grueso.

- 50 Al recuperar los valores metálicos como subproductos de valor agregado y sales alcalinas en las etapas (d) y (e), la cantidad de desechos y el uso de materia prima (en concreto, carbonato alcalino y alúmina) se reduce para que el procedimiento sea económicamente viable.

La etapa (c) del procedimiento preferiblemente comprende además:

(c2) lixiviar con ácido el residuo sustancialmente insoluble para producir un lixiviado ácido y un residuo sólido que consiste esencialmente en óxido de titanio.

5 La etapa (c2) se puede realizar en una solución ácida, preferiblemente una solución de ácido inorgánico (tal como un ácido mineral al 2-10 % (por ejemplo, solución de HCl, HNO₃ o H₂SO₄). Un ejemplo de un ácido adecuado es el 5 % de HCl. Preferiblemente, el ácido está a una temperatura elevada (por ejemplo, 70-90 °C). La etapa (c2) se puede realizar durante 5 a 200 minutos, preferiblemente de 5 a 100 minutos (por ejemplo, 10 minutos). La concentración de ácido y la relación sólido/líquido se basan generalmente en la cantidad de sales insolubles de Fe₂O₃, SiO₂ y los compuestos de CaO en el residuo sustancialmente insoluble de la etapa (c1). El residuo sólido puede separarse del lixiviado ácido mediante técnicas convencionales, como la filtración.

10 En la etapa (c2), las sales solubles en ácido de, entre otros, Nb, Zr y ETR (por ejemplo, U y Th) se pueden disolver en el lixiviado ácido. Los titanatos alcalinos se descomponen en TiO₂. Se puede añadir repetidamente ácido diluido (y opcionalmente luego agua) para lavar el residuo sólido.

Preferiblemente la etapa (c2) comprende:

15 (c2a) recuperar los valores metálicos del ácido lixiviado.

En la etapa (c2a), los valores metálicos pueden seleccionarse del grupo que consiste en compuestos ácidos, compuestos alcalinos y óxidos. Ejemplos específicos son ZrO₂, Nb₂O₅ y Th/UO₂.

20 Normalmente, el residuo sólido después de la etapa (c2) es rico en TiO₂ y puede comprender el 87 % en peso o más de TiO₂ (depende de la finura de los óxidos producidos en la etapa (c1)), preferiblemente el 87-95 % en peso. Se puede realizar una purificación adicional del residuo sólido (por ejemplo, mediante técnicas de purificación electrolítica o calcinación). La calcinación se puede realizar utilizando bisulfatos y bicarbonatos alcalinos para reducir aún más los niveles de hierro, aluminio, sílice, fosfato, lantánido y actínido para producir grados más blancos de rutilo sintético.

25 La purificación y aglomeración del residuo sólido puede formar rutilo sintético con un nivel deseado de pureza y distribución del tamaño de partícula. Preferiblemente, la etapa (c) del procedimiento comprende además:

(c3) tostar al menos una proporción del residuo sólido con uno o más sulfatos de hidrógeno y/o carbonatos alcalinos para producir un tostado.

30 Preferiblemente, la etapa (c3) se realiza a baja temperatura, tal como 200-400 °C (por ejemplo, a aproximadamente 300 °C) en aire u otra fuente de oxígeno durante 1 a 4 horas. Los sulfatos de hidrógeno alcalinos preferidos son NaHSO₄ y/o KHSO₄. Normalmente, la relación de NaHSO₄ o KHSO₄ a residuo sólido es de aproximadamente 1:1. Normalmente la etapa (c3) se realiza durante 1 hora.

La etapa (c) del procedimiento preferiblemente comprende además:

(c4) lixiviar con agua el tostado para producir el producto de óxido de titanio.

35 Normalmente, el agua se usa en la etapa (c4) a una temperatura elevada. El agua caliente puede estar a una temperatura en el intervalo de 70 a 90 °C. La etapa (c4) se puede realizar en agua caliente durante 20 a 200 minutos, preferiblemente de 25 a 100 minutos (por ejemplo, 30 minutos). El producto de óxido de titanio se puede separar del agua lixiviada mediante técnicas convencionales, como la filtración. El agua y la solución de ácido opcionalmente diluida se pueden añadir repetidamente para lavar el tostado (normalmente hasta que el pH de los lavados alcanza aproximadamente 7).

40 El producto de óxido de titanio está preferiblemente en forma de rutilo sintético. El procedimiento de la invención es capaz de conseguir TiO₂ (rutilo sintético) con una pureza del 95 % en peso o más.

El producto de óxido de titanio puede contener Fe₂O₃ del 7,5 % en peso o menos, preferiblemente del 6,5 % en peso o menos, más preferiblemente del 2 % en peso o menos.

45 El producto de óxido de titanio puede contener Al₂O₃ del 2,0 % en peso o menos, preferiblemente del 1,5 % en peso o menos, más preferiblemente del 0,9 % en peso o menos.

El producto de óxido de titanio puede contener SiO₂ del 1,5 % en peso o menos, preferiblemente del 1 % en peso o menos, más preferiblemente del 0,75 % en peso o menos, en especial preferentemente del 0,1 % en peso o menos.

El producto de óxido de titanio puede contener U de 250 ppm o menos, preferiblemente de 200 ppm o menos, más preferiblemente de 155 ppm o menos, en especial preferiblemente de 50 ppm o menos.

50 El producto de óxido de titanio puede contener Th de 750 ppm o menos, preferiblemente de 600 ppm o menos, más

preferiblemente de 580 ppm o menos.

El producto de óxido de titanio puede contener Zr de 5500 ppm o menos, preferiblemente de 2500 ppm o menos, más preferiblemente de 1000 ppm o menos.

5 La presente invención se describirá ahora en un sentido no limitante con referencia a los ejemplos y figuras adjuntos en los que:

La Figura 1 ilustra un diagrama de flujo para la beneficiación de un mineral de TiO_2 de acuerdo con una realización del procedimiento de la invención;

La Figura 2 es una fotomicrografía de mineral de anatasa después de haber sido sometida a una realización del procedimiento de la invención; y

10 La Figura 3 es la microestructura del grano de rutilo en el mineral de ilmenita después de haber sido sometido a una realización del procedimiento de la invención.

Los siguientes ejemplos no están de acuerdo con la invención.

Ejemplo I: Mineral de ilmenita de Australia

15 En una realización de la invención ilustrada en la Figura 1, están involucradas las siguientes etapas en la beneficiación del mineral de ilmenita.

A. El mineral 1 de ilmenita (análisis dado en la Tabla 1) se mezcló homogéneamente con carbonato alcalino (sodio o potasio) 2, alúmina (20 % en peso del mineral) y CaO (3 % en peso del mineral) 3 para producir una carga 4.

B. La carga 4 se tostó en aire a 950 °C durante 120 minutos para producir una masa tostada.

20 C. La masa tostada se lixivió con agua caliente a 80 °C durante 40 minutos. La solución se filtró y un residuo grueso sólido 7 se lixivió y se lavó repetidamente hasta que el pH del lixiviado 8 cayó a siete.

25 D. Se formó un precipitado fino 6 de partículas de mineral e hidróxidos de, entre otros, Fe, Al, Nb, U, Th y ETR durante el lavado y la lixiviación y se separó por filtración. El pH de la solución se puede controlar agregando sales de amonio A para la separación y engrosamiento del precipitado fino. El precipitado fino 6 se utilizó para la recuperación R1 de valores metálicos tales como los aditivos 3a recuperados y los subproductos 20 (por ejemplo, Fe_2O_3 , Nb_2O_5).

E. Sal alcalina, alúmina, óxidos/hidróxidos de hierro y otros valores metálicos se recuperaron R2 del lixiviado 8 de la etapa C mediante burbujeo de CO_2 gas y/o ácidos orgánicos B.

30 F. El residuo grueso sólido 7 de la etapa C se trató con la solución ácida 9 de HCl al 5 % a 70 °C durante 10 minutos. La solución 9 se filtró y se lavó un residuo sólido 11 a fondo con solución ácida diluida y a continuación con agua para eliminar todas las impurezas.

G. El lixiviado 10 de la etapa F (que contiene sales solubles en ácido de, entre otros, Nb, U, Zr y ETR) se trató para recuperar R3 de ácido y subproductos 21 como ZrO_2 , Nb_2O_5 y Th/ UO_2 .

35 H. El residuo sólido 11 de la etapa F se secó en un horno. El análisis del producto (rutilo sintético) se muestra en la Tabla 1. Puede usarse para la cloración y los residuos 22 de la planta de cloración pueden someterse a la etapa de recuperación R3.

I. Una parte del residuo sólido 11 de la etapa H se tostó con $NaHSO_4$ (relación 1:1) a 300 °C durante 1 hora en aire. La proporción de residuo 11: $NaHSO_4$ se puede aumentar al realizar su análisis para el resto de impurezas.

40 J. La masa tostada de la etapa I se lixivió con agua caliente a 80 °C durante 30 minutos. La solución se filtró y otro residuo sólido 12 se lixivió y se lavó repetidamente hasta que el pH de la solución de lixiviación bajó a 7.

K. El resto del residuo sólido 12 de la etapa J se secó en un horno. La concentración de Fe_2O_3 , Al_2O_3 y SiO_2 en el producto final se había reducido considerablemente a < 2 % en peso, < 0,5 % en peso y < 0,1 % en peso, respectivamente. La pureza del rutilo sintético después de la etapa J fue, por lo tanto, mejor que el 95 %.

En resumen, la pureza de TiO_2 aumenta del 87 % en la etapa H no optimizada al 95 % o más después de la etapa J.

45

Tabla 1: Composición química del mineral de ilmenita y el producto final (rutilo sintético) después de la etapa H del procedimiento de tostado y lixiviación del Ejemplo I

Concentración de los principales constituyentes en % en peso.								
Muestra/Constituyentes	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Na ₂ O	LOI*
Mineral	70,65	21,69	2,51	2,13	0,42	<0,10	<0,30	2,01
Producto final	87,81	7,45	1,23	0,90	0,01	0,22	1,30	1,01
Concentración de constituyentes menores en ppm								
Muestra/Constituyentes	U	Th	CeO ₂	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅			
Mineral	470	942	3814	16199	200			
Producto final	151	576	1945	9980	56			

5 La Figura 3 es la microestructura del grano de rutilo en el mineral de ilmenita después del tostado con álcali y la lixiviación en agua. La adición del 5 % (con respecto al mineral) de CaO en la carga de tostado acelera la separación del grano de rutilo (color gris) de las impurezas del soluto como fase perovskita (fase brillante).

Ejemplo II: Mineral de anatasa

10 El mineral de anatasa se sometió a etapas idénticas a las descritas en el Ejemplo I. En este caso, no se añadió CaO extra en la carga de tostado, ya que estaba presente en el mineral un 2 % en peso de CaO. El análisis químico del mineral de anatasa y el producto final después de las etapas de tostado y lixiviación se enumeran en la Tabla 2.

Tabla 2: Composición química del mineral de anatasa y el producto final (rutilo sintético) después del procedimiento de tostado y lixiviación del Ejemplo II

Concentración de los principales constituyentes en% en peso.								
Muestra/Constituyentes	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Na ₂ O	LOI*
Mineral	57,80	14,61	7,64	1,65	7,65	2,13	<0,30	6,19
Producto final	88,39	6,01	0,84	0,74	0,30	1,17	1,13	1,20
Concentración de constituyentes menores en ppm								
Muestra/Constituyentes	U	Th	CeO ₂	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅			
Mineral	194	623	22779	9831	6515			
Producto final	36	224	3868	5289	0			

15 La Figura 2 es una fotomicrografía de mineral de anatasa después de un tostado alcalino a 850 °C durante 4 horas. El mapa elemental de rayos X del grano A muestra la formación de una fase compleja de Na-Al-Fe-Si-O

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de recuperación de un producto de dióxido de titanio de una composición que contiene óxido de titanio que comprende:
 - 5 (a) añadir a la composición que contiene óxido de titanio una o más sales alcalinas y un material que contiene alúmina para producir una carga;
 - (b) tostar oxidativamente la carga a una temperatura en el intervalo de 700 a 875 °C para producir una masa tostada; y
 - (c) recuperar el producto de óxido de titanio de la masa tostada.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición que contiene óxido de titanio es un mineral.
- 10 3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la composición que contiene óxido de titanio es una mezcla titaniferosa.
4. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el mineral se selecciona del grupo que consiste en ilmenita, anatasa y perovskita.
- 15 5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que una o más sales alcalinas son uno o más carbonatos, hidróxidos, bicarbonatos o sulfatos de un metal del grupo Ia o del grupo IIa o una mezcla de los mismos.
6. Un procedimiento según la reivindicación 5 en el que las una o más sales alcalinas se seleccionan del grupo que consiste en Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaOH , NaHSO_4 , KHSO_4 , KHCO_3 , NaHCO_3 y KOH .
- 20 7. Un procedimiento según la reivindicación 5 o 6, en el que la una o más sales alcalinas se seleccionan del grupo que consiste en carbonato de sodio y potasio.
8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la etapa (a) comprende: añadir a la composición que contiene óxido de titanio una o más sales alcalinas, un material que contiene alúmina y un material que contiene óxido de calcio.
- 25 9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material que contiene alúmina se selecciona del grupo que consiste en alúmina, hidróxido de aluminio, arcilla que contiene Al_2O_3 , NaAlO_2 y mezclas de los mismos.
10. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que el material que contiene óxido de calcio se selecciona del grupo que consiste en cal, óxido de calcio y mezclas de los mismos.
11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (c) comprende:
 - 30 (c1) añadir a la masa tostada un medio acuoso para producir una solución acuosa y un residuo sustancialmente insoluble.
12. Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que el medio acuoso es agua o una solución alcalina.
13. Un procedimiento según la reivindicación 11 o 12, en el que el medio acuoso es agua caliente.
14. Un procedimiento según la reivindicación 11, 12 o 13, en el que la etapa (c1) comprende:
 - 35 (c1a) añadir agua a una temperatura elevada a la masa tostada para producir una solución acuosa y un residuo sustancialmente insoluble;
 - (c1b) añadir a la solución acuosa una fuente de alcalinidad para mejorar la separación selectiva de un precipitado fino.
15. Un procedimiento según la reivindicación 14, en el que la fuente de alcalinidad es una sal de amonio.

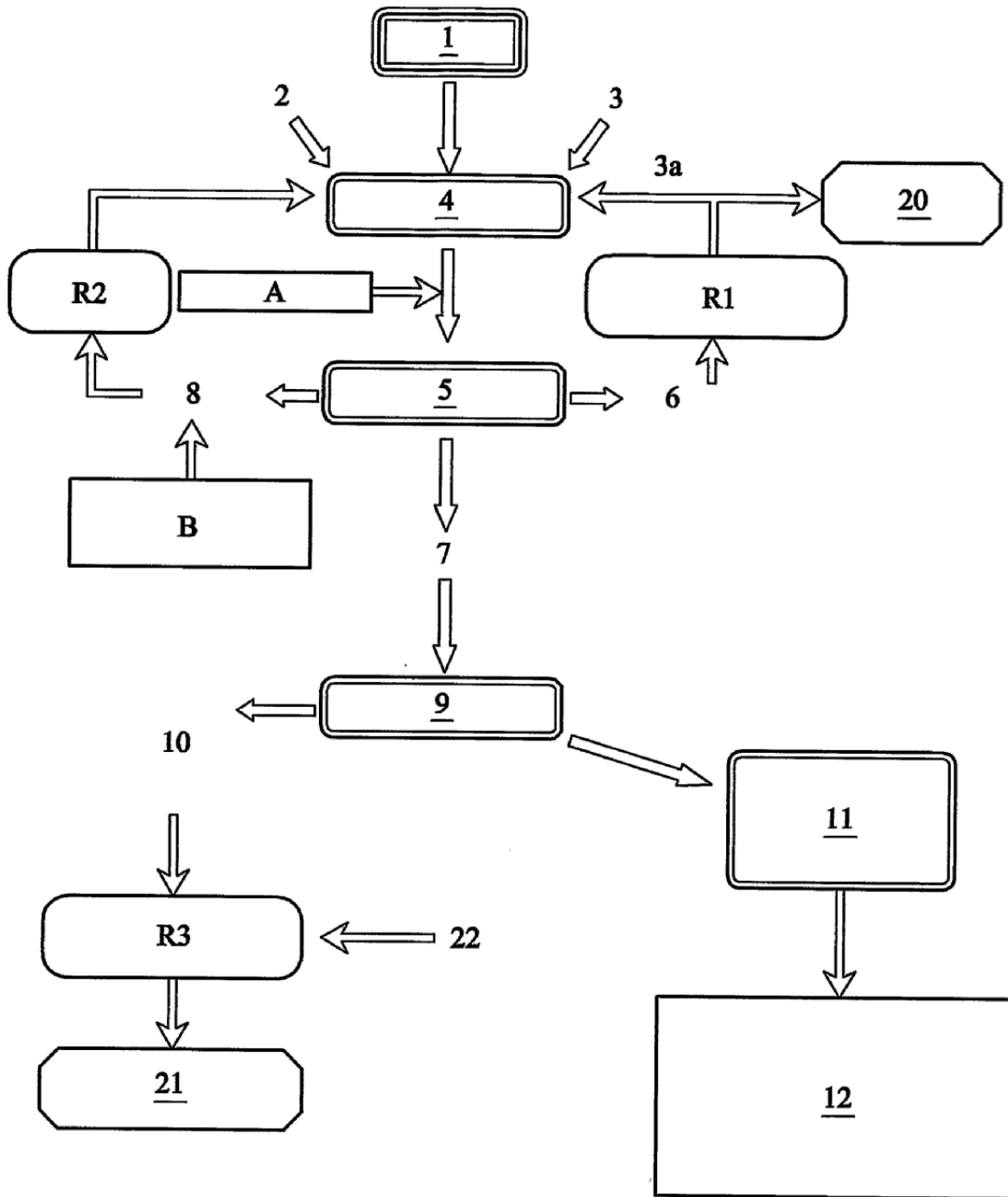
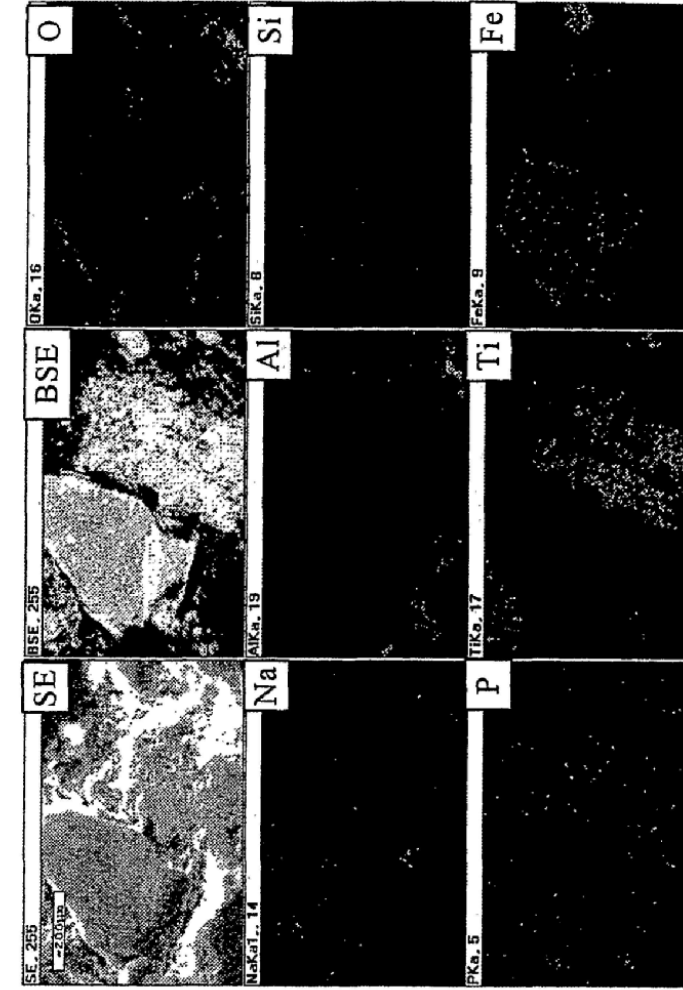
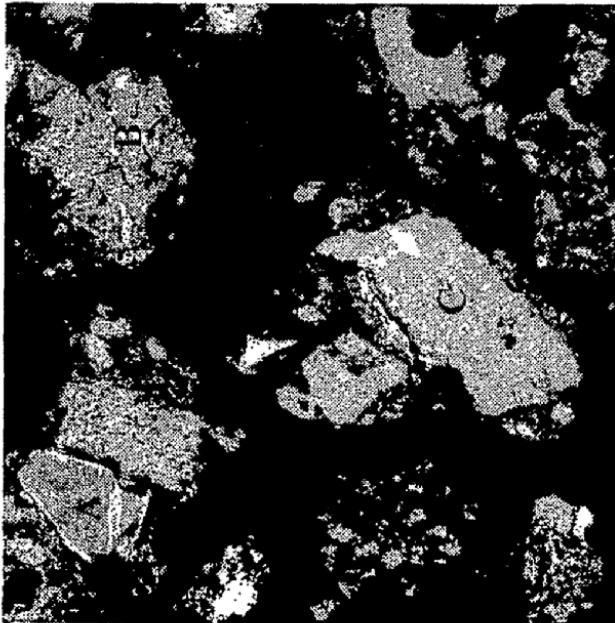


FIG. 1



Mapa de puntos elementales de rayos X del grano A



BSE (150x)

FIG. 2

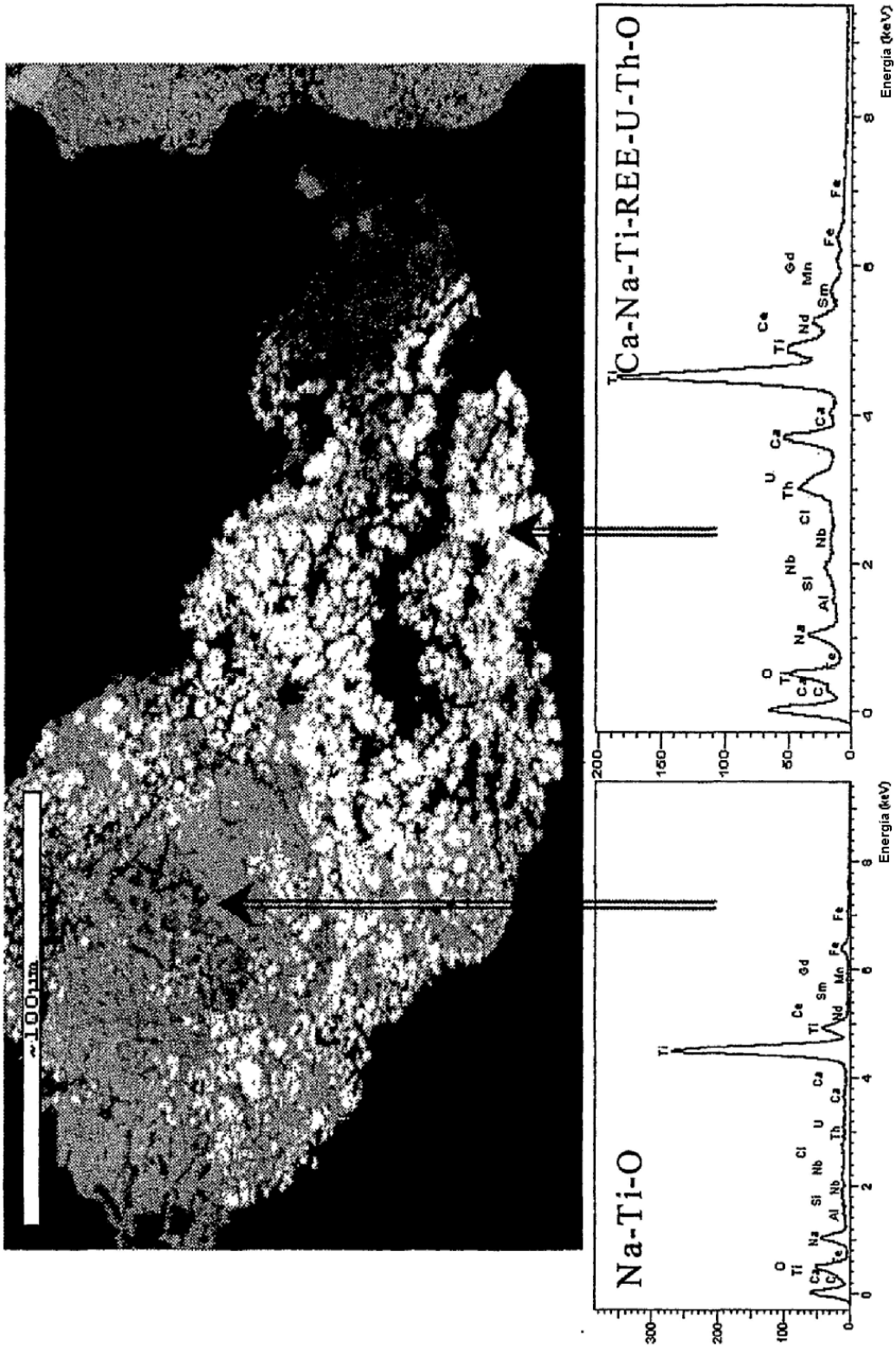


FIG. 3