

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 385**

51 Int. Cl.:

C22B 34/12 (2006.01)

C22B 3/08 (2006.01)

C01G 23/053 (2006.01)

C01F 7/74 (2006.01)

C01B 33/12 (2006.01)

C01F 11/46 (2006.01)

C01F 5/40 (2006.01)

C01G 23/047 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2015** **PCT/NZ2015/050086**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2016** **WO16007022**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2015** **E 15819723 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019** **EP 3167087**

54 Título: **Extracción de productos a partir de minerales que contienen titanio**

30 Prioridad:

08.07.2014 NZ 62718014

08.07.2014 NZ 62718514

08.07.2014 NZ 62718714

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2020

73 Titular/es:

AVERTANA LIMITED (100.0%)
24 Balfour Road, Brooke House Parnell
Auckland 1052, NZ

72 Inventor/es:

HASELL, DAVID JONATHAN;
OBERN, JAMES KEVIN;
MOLLOY, SEAN DANIEL JAMES;
IBRAHIM, SHERIF OWEN ZAKI EMAD MARSHALL y
ALI, MOHAMMED SHEREEZ

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 774 385 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

Extracción de productos a partir de minerales que contienen titanio

Campo de la invención

La invención se refiere a un proceso para extraer metales y sales de minerales que contienen titanio, y más particularmente, aunque no exclusivamente, extraer dióxido de titanio y opcionalmente otros compuestos a partir de la escoria de fundición derivada de un proceso de fabricación de hierro.

Antecedentes

Existen numerosas reservas de minerales de los cuales los componentes valiosos no se pueden recuperar actualmente a través de medios que son económicamente viables. La razón principal de esto es que el grado de dichos componentes dentro de las reservas minerales es demasiado bajo, lo que resulta en grandes tasas de generación de efluentes o subproductos.

La escoria de fundición, producida como subproducto durante los procesos de fabricación de hierro y acero, es uno de esos minerales que contiene bajos grados de componentes comercialmente valiosos, incluidos titanio, aluminio y magnesio. Durante la producción de arrabio fundido, las impurezas se eliminan como escoria de fundición. Para algunos depósitos, la escoria es principalmente perovskita (titanato de calcio) y típicamente puede contener entre 20-40% de dióxido de titanio.

Los procesos conocidos de extracción de escoria de fundición se centran en la extracción de titanio, debido a que tiene la mayor concentración dentro de la escoria de fundición y el valor más alto. El titanio es un pigmento valioso utilizado en una serie de aplicaciones comerciales, como la producción de pinturas, papel, cemento y polímeros. En la escoria de fundición, el titanio está presente en forma de perovskita, una estructura cristalina de óxido de calcio y titanio de la que es difícil la recuperación. Un ejemplo de un método conocido de extracción de titanio a partir de perovskita incluye hacer reaccionar la perovskita con carbono a altas temperaturas en un horno eléctrico para producir carburo de titanio. Luego, el carburo de titanio se clora para producir tetracloruro de titanio. Desafortunadamente, este método consume mucha energía y el carburo producido tiene un punto de fusión extremadamente alto, lo que crea problemas de manipulación en el horno.

Otro método para extraer titanio a partir de perovskita es el publicado en el documento CA1,052,581. En este método, la perovskita se trata mediante tostado a 1200 °C en gas sulfuro de hidrógeno. Esto es seguido por lixiviación para eliminar los sulfuros de calcio y hierro que dejan el titanio como óxidos de titanio. Las desventajas de este proceso son las altas temperaturas y el uso de gases altamente tóxicos.

El documento EP 1341939B1 describe un método para recuperar de dióxido de titanio a partir de una materia prima que contiene óxido de titanio, como por ejemplo, escorias de acero rica en TiO_2 que incluye las etapas de moler de la materia prima de dióxido de titanio, hacer reaccionar la materia prima en forma de partículas con ácido sulfúrico en condiciones especificadas, digerir y filtrar el material de torta resultante que contiene sulfato de titanilo, hidrolizar el sulfato de titanilo y, después de lavar el hidrolizado, calcinar el hidrolizado para producir dióxido de titanio.

El documento US 2.830.892 describe métodos o procesos para la producción y recuperación de hierro metálico, óxidos de titanio y aluminio a partir de minerales de hierro con titanio, arcillas con alto contenido de titanio y alúmina y minerales de alúmina-titaníferos de grado relativamente bajo.

El documento EP 1409410B1 describe un método para recuperar dióxido de titanio de una materia prima que contiene además aluminio, que incluye las etapas de moler la materia prima de dióxido de titanio, hacer reaccionar la materia prima en forma de partículas con ácido sulfúrico en condiciones específicas, digerir y filtrar el material de torta resultante que contiene sulfato de titanilo, si está presente, tratar la solución para eliminar el calcio y/o el hierro, precipitar el aluminio como sulfato de aluminio y amonio, hidrolizar la solución de sulfato de titanilo restante y, después de lavar el hidrolizado, calcinar el hidrolizado para producir dióxido de titanio.

Incluso las mejoras menores en un proceso para extraer productos vendibles de minerales pueden tener un impacto significativo en la eficiencia y, más particularmente, en la viabilidad comercial de dicho proceso. Los métodos detallados anteriormente son económicamente ineficientes debido a las altas temperaturas utilizadas, y estos procesos solo extraen titanio. Es un objeto de la presente invención proporcionar un método de extracción de productos a partir de un mineral que contiene titanio, o al menos proporcionar al público una opción útil.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona una respuesta a la necesidad en la técnica. La presente invención proporciona métodos para extraer productos valiosos de minerales que contienen titanio.

En un primer aspecto, la invención proporciona un método para recuperar dióxido de titanio y sulfato de aluminio a partir de un material en partículas que comprende perovskita dicho método comprende:

- a. poner en contacto el material en partículas que comprende perovskita con ácido sulfúrico y calentar para formar una mezcla sulfatada;
- 5 b. filtrar la mezcla sulfatada para producir una torta del filtro y un primer permeado que comprende ácido sulfúrico;
- c. poner en contacto la torta del filtro con agua para formar una suspensión sulfatada que comprende sulfato de titanilo;
- d. filtrar la suspensión sulfatada para producir un permeado que comprende al menos sulfato de titanilo, y un retenido que comprende un residuo insoluble que comprende sulfato de calcio;
- 10 e. poner en contacto el permeado que comprende al menos sulfato de titanilo con agua para producir un licor de hidrólisis;
- f. hidrolizar el sulfato de titanilo;
- g. separar el hidrato de dióxido de titanio del licor de hidrólisis para producir un permeado que comprende sulfato de aluminio, y un retenido que comprende hidrato de dióxido de titanio; y
- 15 h. precipitar sulfato de aluminio del permeado;

en donde la etapa h. puede llevarse a cabo después de la etapa d. o la etapa g.

20 En algunas realizaciones, el hidrato de dióxido de titanio se separa filtrando el licor de hidrólisis para producir un permeado y un retenido que comprende hidrato de dióxido de titanio. En realizaciones alternativas, el hidrato de dióxido de titanio se separa por centrifugación y recogida del precipitado.

En realizaciones particulares, el residuo insoluble comprende al menos un producto seleccionado de sulfato de calcio y sílice.

25 En realizaciones particulares, la invención proporciona un método para recuperar dióxido de titanio y al menos otro producto a partir de un material en partículas que comprende más de 8% m, más de 10% m, más de 15% m, más de 20% m o más de 25% m de dióxido de titanio, y más de 10% m, más de 15% m o más de 20% m de sílice. En otras realizaciones, la invención proporciona un método para recuperar dióxido de titanio y al menos otro producto a partir de un material en partículas que comprende más de 8% m, más de 10% m, más de 15% m, más de 20% m o más de 25% m de dióxido de titanio, y más de 15% m, más de 20% m o más de 25% m de óxido de calcio.

30 En algunas realizaciones, la invención proporciona un método para recuperar dióxido de titanio y al menos otro producto a partir de un material en partículas que comprende más de 8% m, más de 10% m, más de 15% m, más de 20% m o más de 25% m de dióxido de titanio, más de 10% m, más de 15% m o más de 20% m de sílice y más de 15% m, más de 20% m o más de 25% m de óxido de calcio.

35 En algunas realizaciones, la invención proporciona un método para recuperar de dióxido de titanio y al menos otro producto de un material en partículas que comprende una relación de dióxido de titanio a óxido de calcio ($\text{TiO}_2:\text{CaO}$) en el material en partículas de entre 0,2 y 3,0, más preferiblemente entre 0,3 y 2,5.

En realizaciones particulares, el método comprende además la separación de sulfato de calcio del residuo insoluble usando un proceso de flotación.

45 En una realización, la invención proporciona un método para recuperar dióxido de titanio y sulfato de aluminio a partir de un material en partículas, dicho método comprende:

- a. poner en contacto el material en partículas con ácido sulfúrico y calentar para formar una mezcla sulfatada;
- b. filtrar la mezcla sulfatada para producir una torta del filtro y un primer permeado que comprende ácido sulfúrico;
- 50 c. poner en contacto la torta del filtro con agua para formar una suspensión sulfatada que comprende sulfato de titanilo;
- d. filtrar la suspensión sulfatada para producir un permeado que comprende al menos sulfato de titanilo y un retenido que comprende un residuo insoluble;
- e. poner en contacto el permeado que comprende al menos sulfato de titanilo con agua para producir un licor de hidrólisis;
- 55 f. hidrolizar el sulfato de titanilo;
- g. separar el hidrato de dióxido de titanio del licor de hidrólisis para producir un permeado que comprende sulfato de aluminio, y un retenido que comprende hidrato de dióxido de titanio; y
- h. precipitar sulfato de aluminio del permeado;

60 en donde la etapa h. puede llevarse a cabo después de la etapa d o después de la etapa g.

El método del primer aspecto comprende una etapa de precipitación del sulfato de aluminio después de la etapa g. En una realización, la precipitación comprende las etapas de:

- enfriar el permeado producido a partir del licor de hidrólisis para producir un licor enfriado que comprende sulfato de aluminio precipitado; y
- 65 • filtrar el licor enfriado para producir un retenido que comprende sulfato de aluminio precipitado y un permeado.

En realizaciones particulares, el método del primer aspecto comprende además una etapa de precipitación de sulfato de aluminio después de la etapa g. en donde el material en partículas comprende más de 8%*m*, más de 10%*m*, más de 15%*m*, más de 20%*m* o más de 25%*m* de dióxido de titanio, y más del 10% o más del 13% de óxido de aluminio.

- 5 En realizaciones particulares, el método del primer aspecto comprende además una etapa de precipitación del sulfato de aluminio después de la etapa g. en donde el material en partículas comprende una relación de dióxido de titanio a óxido de aluminio ($\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$) en el material en partículas de aproximadamente 0,2 a 2,6, más preferiblemente 0,25 a 2,1.

10 En realizaciones particulares de la divulgación, el método del primer aspecto comprende además una etapa de precipitación de sulfato de aluminio antes de la etapa f. En una realización, la precipitación comprende:

- enfriar el permeado que comprende al menos sulfato de titanilo para producir un licor enfriado que comprende sulfato de aluminio precipitado; y
- filtrar el licor enfriado que comprende sulfato de aluminio para producir un retenido que comprende sulfato de aluminio precipitado y un permeado.

15 En realizaciones particulares, la etapa de precipitación del sulfato de aluminio comprende enfriar el permeado a entre 10 °C y 4 °C de modo que el sulfato de aluminio cristalice. En realizaciones preferidas, el permeado que comprende sulfato de aluminio se enfría a aproximadamente 5 °C.

20 En realizaciones particulares, se recupera más del 90% del sulfato de aluminio presente en la suspensión sulfatada.

En realizaciones particulares, el método del primer aspecto comprende además una etapa de precipitación del sulfato de magnesio a partir de un permeado que comprende sulfato de magnesio, en donde el permeado que comprende sulfato de magnesio es el licor de hidrólisis (después de la separación del hidrato de dióxido de titanio), o el permeado producido después de la precipitación del sulfato de aluminio.

25 En una realización de la divulgación, la invención proporciona un método para recuperar dióxido de titanio y sulfato de magnesio a partir de un material en partículas, dicho método comprende:

- a. poner en contacto el material en partículas con ácido sulfúrico y calentar para formar una mezcla sulfatada;
- 30 b. filtrar la mezcla sulfatada para producir una torta del filtro y un primer permeado que comprende ácido sulfúrico;
- c. poner en contacto la torta del filtro con agua para formar una suspensión sulfatada que comprende sulfato de titanilo;
- d. filtrar la suspensión sulfatada para producir un permeado que comprende al menos sulfato de titanilo y un retenido que comprende un residuo insoluble;
- 35 e. poner en contacto el permeado que comprende al menos sulfato de titanilo con agua para producir un licor de hidrólisis;
- f. hidrolizar el sulfato de titanilo;
- g. separar el hidrato de dióxido de titanio del licor de hidrólisis para producir un permeado que comprende sulfato de magnesio, y un retenido que comprende hidrato de dióxido de titanio; y
- 40 h. precipitar el sulfato de magnesio del permeado.

En una realización, el sulfato de magnesio se precipita mediante las etapas de:

- aumentar la concentración de ácido de un permeado que comprende sulfato de magnesio para formar un licor acidificado; y
- 45 • filtrar el licor acidificado para producir un retenido que comprende sulfato de magnesio precipitado.

En realizaciones particulares, la concentración de ácido del permeado que comprende sulfato de magnesio se incrementa mediante la adición de ácido sulfúrico. Preferiblemente, el pH del permeado que comprende sulfato de magnesio se reduce a menos de aproximadamente pH 1 mediante la adición de ácido sulfúrico. En realizaciones particulares, la concentración de ácido del permeado que comprende sulfato de magnesio se incrementa mediante el calentamiento del permeado para eliminar el agua. Preferiblemente, el calentamiento se lleva a cabo en el punto de ebullición o a una temperatura superior a 130 °C. Preferiblemente, el calentamiento se lleva a cabo para lograr una concentración final de ácido de 90%, o inferior a aproximadamente pH 1.

55 En realizaciones particulares, el método del primer aspecto comprende además una etapa de precipitación del sulfato de magnesio a partir de un permeado que comprende sulfato de magnesio, en donde el método incluye la recuperación de producto de dióxido de titanio y sulfato de magnesio a partir de un material en partículas que comprende más de 8%*m*, más de 10%*m*, más de 15%*m*, más de 20%*m* o más de 25%*m* de dióxido de titanio, y más de 7%*m* o más de 10%*m* de óxido de magnesio.

60 En realizaciones particulares, el método del primer aspecto comprende además una etapa de precipitación del sulfato de magnesio a partir de un permeado que comprende sulfato de magnesio, en donde el método incluye la recuperación de producto de dióxido de titanio y sulfato de magnesio a partir de un material en partículas que comprende una relación de dióxido de titanio a óxido de magnesio ($\text{TiO}_2:\text{MgO}$) en el material en partículas de aproximadamente 0,5 a 3,0, más preferiblemente 0,8 a 2,8.

En una realización, la etapa de precipitación del sulfato de magnesio comprende enfriar el licor acidificado o un permeado que comprende sulfato de magnesio a una temperatura en la que aumenta la velocidad de precipitación.

En otra realización, la etapa de precipitación del sulfato de magnesio comprende:

- 5 • enfriar el permeado que comprende sulfato de magnesio para producir un licor enfriado que comprende sulfato de magnesio; y
- filtrar el licor enfriado que comprende sulfato de magnesio para producir un retenido que comprende sulfato de magnesio precipitado y un permeado.

- 10 En realizaciones preferidas, el permeado que comprende sulfato de magnesio o el licor acidificado se enfría a menos de 4 °C, entre 0 °C y 4 °C o aproximadamente 3 °C.

En realizaciones particulares, más del 90% del sulfato de magnesio presente en la suspensión sulfatada se recupera después de la filtración.

- 15 En realizaciones particulares, el método del primer aspecto comprende, además:

- precipitación de sulfato de aluminio como se describió anteriormente, antes o después de la hidrólisis; y
- el retenido obtenido de la suspensión sulfatada comprende al menos uno de sulfato de calcio y sílice.

- 20 En realizaciones particulares, el método del primer aspecto comprende, además:

- precipitación de sulfato de magnesio como se describió anteriormente; y
- el retenido obtenido de la suspensión sulfatada comprende al menos uno de sulfato de calcio y sílice.

En realizaciones particulares, el método del primer aspecto comprende, además:

- 25 • precipitación de sulfato de aluminio como se describió anteriormente, antes o después de la hidrólisis; y
- precipitación de sulfato de magnesio como se describió anteriormente; y
- el retenido obtenido de la suspensión sulfatada comprende al menos uno de sulfato de calcio y sílice.

En realizaciones particulares, el método del primer aspecto comprende, además:

- 30 • precipitación de sulfato de aluminio como se describió anteriormente, antes o después de la hidrólisis; y
- precipitación de sulfato de magnesio como se describió anteriormente.

En una realización, la invención proporciona un método para recuperar dióxido de titanio, sulfato de aluminio y sulfato de magnesio a partir de un material en partículas, dicho método comprende:

- 35 a. poner en contacto el material en partículas con ácido sulfúrico y calentar para formar una mezcla sulfatada;
- b. filtrar la mezcla sulfatada para producir una torta del filtro y un primer permeado que comprende ácido sulfúrico;
- c. poner en contacto la torta del filtro con agua para formar una suspensión sulfatada que comprende sulfato de titanilo;
- d. filtrar la suspensión sulfatada para producir un permeado que comprende al menos sulfato de titanilo y un retenido
- 40 que comprende un residuo insoluble;
- e. poner en contacto el permeado que comprende al menos sulfato de titanilo con agua para producir un licor de hidrólisis;
- f. hidrolizar el sulfato de titanilo;
- g. separar el hidrato de dióxido de titanio del licor de hidrólisis para producir un permeado que comprende sulfato
- 45 de aluminio y sulfato de magnesio, y un retenido que comprende hidrato de dióxido de titanio;
- h. precipitar el sulfato de aluminio del permeado; y
- i. precipitar el sulfato de magnesio del permeado,

en donde la etapa h. puede llevarse a cabo después de la etapa d o después de la etapa g.

- 50 En realizaciones particulares del primer aspecto, el material en partículas es escoria de hierro o se obtiene de escoria de hierro. En realizaciones particulares, el material en partículas es escoria fundida de un proceso de fabricación de hierro. En realizaciones particulares, el material es escoria fundida de un proceso de fabricación de acero.

- 55 En realizaciones particulares, el material en partículas comprende i. dióxido de titanio y al menos uno de los siguientes componentes:

- ii. sílice;
- iii. óxido de calcio;
- iv. óxido de aluminio; y
- 60 v. óxido de magnesio,

En realizaciones particulares, el método del primer aspecto comprende además la etapa de moler materia prima que comprende los componentes i. a v. para formar el material en partículas de la etapa a. En realizaciones particulares, el material en partículas tiene un tamaño de partícula de menos de 180µm. En realizaciones preferidas, el material en partículas tiene un tamaño de partícula de 10 a 180µm, o de 40 a 110 µm. En realizaciones particulares, el material en

65

partículas tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 30µm, 45µm, 60µm, 70µm, 80µm, 90µm, o 100µm.

En realizaciones particulares, el material en partículas comprende más de 8% m de dióxido de titanio. En otras realizaciones, el material en partículas comprende más de 10% m, más de 15% m, más de 20% m o más de 25% m de dióxido de titanio.

En realizaciones particulares del primer aspecto, el material en partículas de a. se pone en contacto con 4-10 veces su cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico. En realizaciones preferidas, el material en partículas de b. se pone en contacto con 5-6, o aproximadamente 6 veces su cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico.

En realizaciones particulares, la concentración de ácido sulfúrico es al menos 50% m. En otras realizaciones, la concentración de ácido es al menos 60% m, 70% m, 80% m, 90% m o 98% m.

En realizaciones particulares del primer aspecto, la mezcla sulfatada se calienta para lograr una sulfatación sustancialmente completa de los óxidos (particularmente dióxido de titanio/titanato de calcio) presentes. En realizaciones particulares, la mezcla sulfatada se calienta al menos a 100 °C después del contacto con ácido sulfúrico. En realizaciones preferidas, la mezcla se calienta hasta un máximo de aproximadamente 250 °C.

En realizaciones particulares, la mezcla sulfatada se calienta a una temperatura entre 130 °C y 200 °C, más preferiblemente aproximadamente 150 °C-160 °C. En realizaciones particulares, la mezcla se calienta durante un período de calentamiento que permite que se produzca una sulfatación sustancialmente completa del dióxido de titanio (y opcionalmente otros componentes). En una realización, el período de calentamiento es de entre 15 minutos y una hora. En realizaciones particulares, el período de calentamiento es de al menos 30 minutos o aproximadamente 40 minutos. En realizaciones particulares, la etapa a. ocurre en un reactor.

En realizaciones particulares del primer aspecto, la etapa de filtración de la mezcla sulfatada comprende además poner en contacto la mezcla con aire comprimido. La temperatura del aire comprimido es preferiblemente inferior a 85 °C. En realizaciones particulares, la temperatura del aire comprimido es de 10 °C a 85 °C. Preferiblemente, el aire comprimido está a 30 °C a 85 °C, o aproximadamente 50 °C, 60 °C, 70 °C u 80 °C.

En realizaciones particulares del primer aspecto, el ácido sulfúrico eliminado de la mezcla sulfatada se recoge para su reutilización en la etapa a.

En realizaciones particulares del primer aspecto, el permeado que comprende al menos sulfato de titanilo se deshidrata usando una membrana para producir un permeado concentrado que comprende al menos sulfato de titanilo en el que se concentran los sulfatos metálicos.

En realizaciones particulares del primer aspecto, el permeado que comprende al menos sulfato de titanilo se calienta para eliminar el agua y aumentar la acidez libre. Preferiblemente, el permeado que comprende al menos sulfato de titanilo se calienta a más de 100 °C, más preferiblemente a más de 130 °C y lo más preferiblemente a más de 160 °C o hasta ebullición. En realizaciones particulares, el filtrado calentado que comprende al menos sulfato de titanilo se filtra para eliminar el ácido sulfúrico residual y la torta del filtro resultante (que comprende sulfato de titanilo precipitado y preferiblemente otros sulfatos precipitados) se pone en contacto con agua para obtener un permeado concentrado que comprende al menos sulfato de titanilo. Este permeado puede someterse luego a etapas del proceso aguas abajo, incluida la hidrólisis y opcionalmente la precipitación de aluminio/magnesio.

En realizaciones particulares, la acidez libre del licor de hidrólisis es de 8-25%. En otras realizaciones, la acidez libre del licor de hidrólisis es de 9-15%.

En realizaciones particulares del primer aspecto, el licor de hidrólisis se calienta a una temperatura entre 85 y 140 °C, 80 y 140 °C, 90 °C y 120 °C, o entre 105 °C a 110 °C. Preferiblemente, el licor de hidrólisis se calienta durante un período tal que sustancialmente reaccione todo el sulfato de titanilo. Preferiblemente, el período de calentamiento es de una hora a tres horas. Más preferiblemente de 90 minutos a dos horas o aproximadamente 100 minutos. En realizaciones particulares, la solución se calienta durante aproximadamente dos horas a una temperatura superior a 85 °C para que se complete la hidrólisis.

En realizaciones particulares del primer aspecto, el licor de hidrólisis se pone en contacto con agua que contiene partículas de dióxido de titanio. Preferiblemente las partículas de dióxido de titanio son nanopartículas. Preferiblemente, la cantidad de partículas de dióxido de titanio añadidas al licor de hidrólisis es entre 2% m y 30% m de la masa del dióxido de titanio calculada para estar presente en el licor. Más preferiblemente, entre 2% m y 15% m y preferiblemente entre 5% m y 9% m. Preferiblemente, el tamaño de partícula de las partículas de titanio añadidas al licor es de 2 nm a 10 nm, más preferiblemente de 3 a 6 nm.

En realizaciones particulares del primer aspecto, el método comprende además la etapa de sonicar el licor de hidrólisis para precipitar el hidrato de dióxido de titanio de la solución. Preferiblemente, el licor de hidrólisis se sonica en ausencia de calentamiento.

En una realización del primer aspecto, el método comprende además la etapa de calcinar el hidrato de dióxido de titanio. Preferiblemente, la calcinación se lleva a cabo a una temperatura de entre 800 y 1100 °C, entre 850 °C y 950 °C, o entre 890 y 910 °C.

- 5 En un aspecto de la divulgación, la invención proporciona al menos un producto producido por el método del primer aspecto, seleccionándose el producto entre:
- a. dióxido de titanio;
 - b. sílice;
 - c. sulfato de calcio;
 - 10 d. sulfato de aluminio; o
 - e. sulfato de magnesio.

En un segundo aspecto, la invención proporciona un sistema para la recuperación de productos a partir de un material en partículas, el sistema comprende:

- 15 a. un reactor de sulfatación adaptado para recibir y calentar ácido sulfúrico y material en partículas que comprende al menos dióxido de titanio y producir una mezcla sulfatada;
- b. una primera unidad de filtración adaptada para recibir la mezcla sulfatada y producir un primer permeado que comprende al menos ácido sulfúrico, y una torta del filtro que comprende al menos sulfato de titanilo;
- 20 c. un reactor adaptado que comprende sulfato de titanilo y calentar dicha solución para producir un licor de hidrólisis;
- d. una unidad de separación adaptada para recibir el licor de hidrólisis y separar el hidrato de dióxido de titanio.
- e. al menos un tanque de precipitación para facilitar la precipitación de sulfato de aluminio o sulfato de magnesio.
- f. al menos una unidad de filtración adicional para facilitar la separación de sulfato de aluminio precipitado o sulfato de magnesio precipitado.

- 25 En realizaciones particulares del segundo aspecto, la unidad de separación comprende una segunda unidad de filtración adaptada para recibir el licor de hidrólisis y producir un retenido que comprende dióxido de titanio. En realizaciones alternativas, la unidad de separación comprende una unidad de centrifugación adaptada para separar el hidrato de dióxido de titanio precipitado.

- 30 En realizaciones particulares, el material en partículas comprende además al menos uno de óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de calcio o sílice.

En un cuarto aspecto de la divulgación, la invención proporciona un método para recuperar productos a partir de un material en partículas que comprende los siguientes componentes:

- 35 i. dióxido de titanio;
- ii. sílice;
- iii. óxido de calcio;
- iv. óxido de aluminio; y
- 40 v. óxido de magnesio,

dicho método comprende:

- a. poner en contacto el material en partículas con ácido sulfúrico y calentar para formar una mezcla sulfatada;
- b. filtrar la mezcla sulfatada para producir una torta del filtro y un primer permeado que comprende ácido sulfúrico;
- 45 c. poner en contacto la torta del filtro con agua para formar una suspensión sulfatada que comprende sulfato de titanilo;
- d. filtrar la suspensión sulfatada para producir un retenido que comprende sílice y sulfato de calcio, y un permeado que comprende al menos sulfato de titanilo;
- e. poner en contacto el permeado que comprende al menos sulfato de titanilo con agua para producir un licor de hidrólisis;
- 50 f. calentar el licor de hidrólisis para hidrolizar el sulfato de titanilo;
- g. separar el hidrato de dióxido de titanio filtrando el licor de hidrólisis para producir un retenido que comprende hidrato de dióxido de titanio y un permeado que comprende sulfato de aluminio y sulfato de magnesio;
- h. precipitar sulfato de aluminio y separar el precipitado filtrando el licor para producir un retenido que comprende sulfato de aluminio precipitado y un permeado que comprende sulfato de magnesio;
- 55 i. precipitar sulfato de magnesio y separar el precipitado filtrando el licor para producir un retenido que comprende sulfato de magnesio precipitado.

- 60 Preferiblemente, la etapa de precipitación del sulfato de aluminio en el método del cuarto aspecto comprende enfriar el permeado que comprende sulfato de aluminio y sulfato de magnesio para producir un licor enfriado que comprende sulfato de aluminio precipitado; y filtrar el licor enfriado para producir un retenido que comprende sulfato de aluminio precipitado, y un permeado que comprende sulfato de magnesio.

- 65 Preferiblemente, la etapa de precipitación del sulfato de magnesio en el método del cuarto aspecto comprende aumentar la concentración de ácido del permeado que comprende sulfato de magnesio para formar un licor acidificado; y filtrar el licor acidificado para producir un retenido que comprende sulfato de magnesio precipitado.

Otros aspectos de la invención, que deberían considerarse en todos sus aspectos novedosos, resultarán evidentes para los expertos en la técnica al leer la siguiente descripción que proporciona al menos un ejemplo de una aplicación práctica de la invención.

5 Breve descripción de los dibujos

Ahora se describirán realizaciones de la invención, solo a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo del proceso que representa una realización de la invención.

10 La Figura 2 muestra la composición química de diferentes muestras de escoria como se detalla en el Ejemplo 2.

La Figura 3 muestra la composición química de diferentes muestras de escoria medidas por XRF en el Ejemplo 2 (para Nueva Zelanda y Sudáfrica) y obtenidas de la literatura en el Ejemplo 1 (para China y Rusia).

La Figura 4a muestra la cantidad de dióxido de titanio medido en el permeado que comprende sulfato de titanilo medido por el método de valoración en el Ejemplo 3. La Figura 4b muestra la cantidad de titanio medida en el permeado medido por el método ICP-OES en el Ejemplo 3.

15 La Figura 5 muestra las mediciones de ICP-OES de titanio, calcio, aluminio y magnesio en el permeado.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

20 Definiciones

A menos que se defina lo contrario, los siguientes términos, tal como se utilizan en esta descripción, se definen de la siguiente manera: El término "producto" o similar pretende abarcar minerales recuperados de la materia prima o material en partículas utilizado en el proceso descrito. En realizaciones particulares, los productos son dióxido de titanio y al menos uno de magnesio, aluminio, sulfato de calcio y sílice, o sus sales correspondientes (si corresponde).

25 El término "material en partículas" pretende abarcar una materia prima triturada en partículas pequeñas para permitir el contacto del ácido sulfúrico con cada especie de óxido metálico. En realizaciones particulares, el material en partículas tiene un tamaño de partícula de menos de 180 μm . En realizaciones preferidas, el material en partículas tiene un tamaño de partícula de 10 a 180 μm , o de 40 a 110 μm . En realizaciones particulares, el material en partículas tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 30 μm , 45 μm , 60 μm , 70 μm , 80 μm , 90 μm , o 100 μm .

30 El término "torta del filtro", "torta" y similares se refiere al material sólido presente en un filtro o membrana después de la evacuación de líquido (típicamente ácido) de la mezcla. En realizaciones particulares, la torta del filtro comprende sulfato de titanilo y al menos uno de sulfato de magnesio, sulfato de aluminio, sulfato de calcio y sílice.

35 El término "residuo" pretende abarcar un material sólido del que se han recuperado sulfatos metálicos solubles en agua después de un proceso de lixiviación. En realizaciones particulares, el residuo comprende sulfato de calcio (yeso) y sílice. En realizaciones particulares, el residuo comprende además óxidos metálicos sin reaccionar.

40 El término "acidez libre" se refiere a la porción de la acidez total que existe en forma de ácido, tanto ionizado como no ionizado.

45 El término "reactor" incluye cualquier dispositivo que consiste en uno o más recipientes y/o torres o disposiciones de tuberías en las que los materiales de la invención pueden procesarse, mezclarse y/o calentarse. Los ejemplos de reactores de la invención incluyen reactores de infusión continuos o discontinuos.

50 Los términos "mezcla", "solución" y "permeado" se usan en toda la descripción, en donde los constituyentes se alteran dependiendo de la etapa del proceso en el que se usan los términos. Donde corresponda, el término "mezcla" se refiere a un líquido con al menos una sustancia sólida en suspensión. El término "solución" se refiere a una sustancia acuosa. El término "permeado" se refiere a un líquido obtenido de un proceso de filtración.

55 A lo largo de esta descripción y de las reivindicaciones que siguen, a menos que el contexto requiera lo contrario, las palabras "comprende", "que comprende", "contiene", "que contiene" y similares, deben interpretarse en un sentido inclusivo en lugar de en un sentido exclusivo, es decir, en el sentido de "que incluye, pero no se limita a".

60 "Perovskita" se refiere a un mineral de óxido de titanio y calcio compuesto de titanato de calcio CaTiO_3 . La perovskita típicamente tiene una estructura cristalina cúbica, aunque el término como se usa en el presente documento pretende referirse a cualquier forma de titanato de calcio. Los términos perovskita y titanato de calcio se usan indistintamente.

"Fluido" se refiere a un material que comprende uno o más compuestos que pueden fluir. El fluido también puede incluir uno o más líquidos, sustancias disueltas, sustancias suspendidas o sustancias sólidas.

65 "Calcinación" se refiere a un proceso por el cual una sustancia se calienta a una temperatura alta, pero por debajo del punto de fundición o fusión, lo que provoca pérdida de humedad, reducción u oxidación, y la descomposición de carbonatos y otros compuestos.

El "yeso" es $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Este término y "sulfato de calcio" o CaSO_4 se usan indistintamente en toda esta descripción.

El término "sulfato de titanilo" está destinado a cubrir otras formas de sulfato de titanio que también pueden estar presentes después de la sulfatación. Los expertos en la técnica apreciarán dichos reactivos de sulfato de titanio adicionales.

El "hidrato de dióxido de titanio" como se hace referencia en el presente documento pretende abarcar soluciones que contienen tanto dióxido de titanio como hidrato de dióxido de titanio y cualquier grado de hidratación del dióxido de titanio. Los expertos en la técnica apreciarán que el producto de la hidrólisis del sulfato de titanilo será una mezcla de dióxido de titanio e hidrato de dióxido de titanio. A menos que el contexto requiera lo contrario, cuando se hace referencia al término dióxido de titanio en el presente documento, se entenderá que el hidrato de dióxido de titanio también puede estar presente en cualquier proporción. Del mismo modo, a menos que el contexto requiera lo contrario, cuando se hace referencia al término hidrato de dióxido de titanio en el presente documento, se entenderá que el dióxido de titanio también puede estar presente en cualquier proporción. Cuando se hace referencia a una proporción, relación o porcentaje de dióxido de titanio en una materia prima, un experto en la técnica apreciará que la forma real del dióxido de titanio puede no estar en una forma apropiada para purificarse. Por ejemplo, en la perovskita, la forma del dióxido de titanio es predominantemente como titanato de calcio (CaTiO_3). Cuando se proporcionan resultados analíticos que se refieren al dióxido de titanio, esos resultados analíticos dan la cantidad de dióxido de titanio que puede unirse a otros elementos, por ejemplo, en el titanato de calcio.

Un "fundidor" se refiere a cualquier aparato apropiado para usar altas temperaturas para convertir un mineral sólido en un estado fundido. Este término también está destinado a incorporar hornos de fundición y altos hornos.

Si bien la siguiente descripción se centra en realizaciones particulares de la invención, a saber, la producción de dióxido de titanio y al menos uno de sulfato de magnesio, sulfato de aluminio, sulfato de calcio y sílice usando escoria de fundición de un proceso de fabricación de acero como materia prima primaria, debe apreciarse que la invención puede ser aplicable a la producción de minerales alternativos y al uso de materias primas alternativas, como será conocido por los expertos en la técnica a los que se refiere la invención.

Un "sistema" comprende tuberías y otros elementos que normalmente se emplearían para permitir la extracción de minerales a partir de una alimentación de partículas. A modo de ejemplo, el "sistema" puede incluir válvulas de presión, intercambiadores de calor, filtros, instrumentación (sensores de presión, sensores de flujo, sensores de pH) y mezcladores de varias entradas (mezcladores estáticos).

Como se discutió anteriormente en el presente documento, los inventores han ideado métodos para recuperar productos valiosos de minerales que contienen titanio, tales como titanato de calcio o perovskita, de una manera que sea comercialmente viable. En particular, la presente invención proporciona métodos para la extracción de dióxido de titanio y al menos uno de sulfato de magnesio, sulfato de aluminio, sulfato de calcio o sílice a partir de la escoria de fundición, preferiblemente de un proceso de fabricación de hierro. En el caso de la escoria de fundición, el proceso es sorprendentemente ventajoso porque se pueden extraer varios minerales de alto valor de un material que de otro modo se consideraría un producto de desecho. Además, la invención proporciona un medio para extraer dichos minerales que es económicamente eficiente (por ejemplo, no consume mucha energía/no requiere etapas de calentamiento excesivas) en comparación con los métodos conocidos en la técnica.

En una realización, los inventores proporcionan un método para la extracción de los productos dióxido de titanio, sulfato de aluminio, sulfato de magnesio, sulfato de calcio y sílice a partir de un material de desecho utilizando métodos ambientalmente sostenibles, que incluyen el reciclaje de ácidos de extracción. Lograr la extracción exitosa de estos productos proporciona ventajas comerciales al permitir extraer valor adicional de lo que actualmente es un producto de desecho (perovskita). Por consiguiente, en un aspecto adicional de la divulgación, la invención proporciona un método para minimizar el desperdicio de un producto que contiene dióxido de titanio de un proceso de fabricación de hierro. Minimizar los desechos también tiene ventajas ambientales, incluida la reducción de la contaminación y el uso del suelo para la escoria de hierro.

La Figura 1 muestra una realización de la invención en la que los minerales 1 se muelen en un molino 2 para producir un material en partículas. El material en partículas se pone en contacto con ácido sulfúrico desde un tanque colector de ácido 3 en un reactor de sulfatación 4 antes de filtrarse en una primera unidad de filtración 5 para producir un permeado que comprende ácido sulfúrico 6 y una torta del filtro 7. La torta del filtro se pone en contacto con agua 8 para formar una suspensión sulfatada en un reactor 9. La suspensión sulfatada se filtra en una segunda unidad de filtración 10 para producir un retenido que comprende el residuo insoluble 11 y un permeado que comprende al menos sulfato de titanilo. Se añade agua 12 al permeado que luego se pasa a un reactor de hidrólisis 13. Después de la hidrólisis, el fluido se filtra en una tercera unidad de filtración 14 y el material precipitado (predominantemente hidrato de dióxido de titanio) se elimina en un retenido 15. El permeado se pasa a un tanque de precipitación 16 en el que se precipita sulfato de aluminio. El precipitado se separa luego por filtración en una cuarta unidad de filtración 17. El retenido que comprende sulfato de aluminio se elimina 18 y el permeado se pasa a un segundo tanque de precipitación 19. Después de la precipitación del sulfato de magnesio disuelto, el fluido se filtra en una quinta unidad de filtración 20 y se recoge un retenido que comprende sulfato de magnesio 21. El permeado (que comprende predominantemente ácido) se recoge y puede reciclarse 22 a través de una planta de regeneración ácida 23.

Por consiguiente, en un aspecto, la invención proporciona un método para recuperar dióxido de titanio y sulfato de aluminio a partir de un material en partículas, que comprende perovskita, dicho método comprende:

- a. poner en contacto el material en partículas que comprende perovskita con ácido sulfúrico y calentar para formar una mezcla sulfatada;
- 5 b. filtrar la mezcla sulfatada para producir una torta del filtro y un primer permeado que comprende ácido sulfúrico;
- c. poner en contacto la torta del filtro con agua para formar una suspensión sulfatada que comprende sulfato de titanilo;
- d. filtrar la suspensión sulfatada para producir un permeado que comprende al menos sulfato de titanilo, y un retenido que comprende un residuo insoluble que comprende sulfato de calcio;
- 10 e. poner en contacto el permeado que comprende al menos sulfato de titanilo con agua para producir un licor de hidrólisis;
- f. hidrolizar el sulfato de titanilo;
- g. separar el hidrato de dióxido de titanio del licor de hidrólisis para producir un permeado que comprende sulfato de aluminio, y un retenido que comprende hidrato de dióxido de titanio; y
- 15 h. precipitar sulfato de aluminio del permeado;

en donde la etapa h. puede llevarse a cabo después de la etapa d. o después de la etapa g.

20 A menos que se indique lo contrario, el orden de las etapas descritas en los métodos descritos en este documento es muy preferido y se ha optimizado mediante ensayos realizados por los inventores para garantizar que el proceso proporcione un rendimiento eficiente y un método de recuperación económicamente viable.

Materia prima

25 La materia prima utilizada en el proceso es un mineral que contiene titanio. Sin embargo, para facilitar la descripción del proceso, la materia prima ejemplificada es la escoria fundida de un proceso de fabricación de hierro. La escoria de fusión es típicamente un subproducto del proceso de fabricación de hierro o acero, producido en la etapa de fusión del proceso. Se usa comúnmente como un agregado para la construcción de caminos y superficies.

30 En realizaciones particulares, el material es escoria de hierro. En realizaciones particulares, el material es escoria fundida de un proceso de fabricación de hierro. En realizaciones particulares, el material es escoria fundida de un proceso de fabricación de acero. La escoria de fundición está compuesta principalmente de perovskita en masa (CaTiO_3) en una matriz mixta de óxido de metal. Un ejemplo de los componentes de la escoria de fundición se proporciona a continuación en la Tabla 1, que detalla los componentes de la escoria de fundición producidos en Nueva Zelanda por el proceso de fabricación de acero de NZ Steel.

Tabla 1: Escoria de fundición de acero NZ

40

45

50

Constituyentes	%m
TiO_2	32,1
Al_2O_3	17,8
MgO	13,3
CaO	15,9
SiO_2	15,2
Fe_2O_3	2,34
V_2O_5	0,2

55

Con el fin de preparar la materia prima para su uso en el proceso, la materia prima (por ejemplo, escoria de fundición) se tritura preferiblemente en un material en partículas por cualquier medio conocido por los expertos en la técnica. La velocidad y la eficiencia de la extracción de minerales a partir de la perovskita dependen del tamaño de la molienda. En realizaciones particulares, el material se muele a menos de $180\mu\text{m}$. En realizaciones preferidas, el material se muele a aproximadamente $45\mu\text{m}$.

60

65

Por consiguiente, en realizaciones particulares, cualquiera de los métodos de recuperación de productos descrito en este documento puede contener la etapa adicional de moler la materia prima que comprende uno o más de los constituyentes en la Tabla 1 para formar material en partículas. En realizaciones particulares, el material en partículas tiene un tamaño de partícula de menos de $180\mu\text{m}$. Tener este tamaño de partícula proporciona una sulfatación eficiente de los óxidos. Sin embargo, utilizando los métodos descritos en el presente documento, los inventores han descubierto que un tamaño de partícula más pequeño solo es beneficioso hasta cierto punto. Si el tamaño de partícula se reduce demasiado, por ejemplo, a menos de aproximadamente $10\mu\text{m}$, la eficiencia de la etapa de filtración para eliminar el ácido se reduce. Se cree que esta reducción en la eficiencia es causada por el bloqueo del filtro. Por consiguiente, en realizaciones preferidas, el

material en partículas tiene un tamaño de partícula de 10 a 180µm, o de 40 a 110µm. En realizaciones particulares, el material en partículas tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 30µm, 45µm, 60µm, 70µm, 80µm, 90µm, o 100µm.

5 Una persona experta apreciará los métodos para lograr la reducción del tamaño de partícula. En una realización, la molienda se lleva a cabo en un molino de bolas. El tamaño de partícula se puede medir de acuerdo con métodos conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, difracción láser.

10 Los inventores han descubierto que el nivel relativamente alto de dióxido de titanio y otros materiales en la escoria de fundición lo convierten en una materia prima adecuada para su uso en los métodos de recuperación descritos en este documento. Por consiguiente, en realizaciones particulares, la invención proporciona un método para recuperar al menos un producto de un material en partículas que comprende más de 8% m, más de 10% m, más de 15% m, más de 20% m o más de 25% m de dióxido de titanio. Generalmente, cuanto mayor es el contenido de dióxido de titanio, más valioso es el material en partículas y más económicamente viable es el proceso de recuperación. Por consiguiente, es preferible que el material en partículas comprenda al menos 15% m de dióxido de titanio.

20 Uno de los aspectos ventajosos clave de los métodos de la invención descritos en este documento es la capacidad para recuperar más de un producto sustancialmente purificado del material en partículas. Al hacer esto, se reduce el desperdicio del proceso y los productos se pueden usar o vender por separado. Esto aumenta la viabilidad económica del proceso y reduce el uso del suelo para el almacenamiento del material de desecho. Por consiguiente, la invención proporciona un método para la recuperación de dióxido de titanio y al menos otro producto seleccionado de sílice, sulfato de calcio, sulfato de aluminio y sulfato de magnesio.

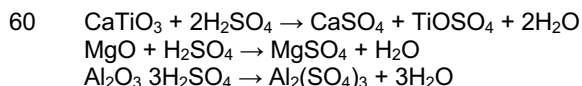
25 Los inventores han descubierto que el orden de las etapas en el método descrito en este documento es un factor importante para optimizar los rendimientos de los materiales más valiosos. Los primeros ensayos de los inventores (véase Ejemplo 3, Muestras 7, 8, 9 y 10) probaron la etapa de precipitación con sulfato de aluminio antes de la etapa de producción y recuperación de dióxido de titanio (es decir, hidrólisis). El rendimiento de dióxido de titanio cuando se realizó la hidrólisis después de la precipitación con sulfato de aluminio fue menor que cuando se realizó antes, probablemente debido a la coprecipitación de los dos componentes. Por consiguiente, es preferible llevar a cabo la hidrólisis de titanio antes de la precipitación con sulfato de aluminio. Esto es especialmente cierto cuando la relación de dióxido de titanio a óxido de aluminio es relativamente baja (véase Ejemplo 1 Tabla 3). Además, la etapa de precipitación de sulfato de magnesio se lleva a cabo después de la precipitación de sulfato de aluminio y dióxido de titanio. Si la precipitación con sulfato de magnesio se lleva a cabo antes de la recuperación del sulfato de aluminio o del dióxido de titanio, la coprecipitación de estos componentes con sulfato de magnesio reduciría la viabilidad económica del método y reduciría la pureza con la que se podrían obtener los productos.

40 En realizaciones particulares, la invención proporciona un método para recuperar dióxido de titanio y al menos otro producto a partir de un material en partículas que comprende más de 8% m, más de 10% m, más de 15% m, más de 20% m o más de 25% m de dióxido de titanio, y más de 10% m o más de 13% m de óxido de aluminio. Es particularmente preferible usar una materia prima que comprenda al menos 15% m de dióxido de titanio y al menos 13% m de óxido de aluminio. El método comprende preferiblemente llevar a cabo la etapa de hidrólisis de titanio antes de la precipitación con sulfato de aluminio cuando la relación de dióxido de titanio a óxido de aluminio ($\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$) sea de 0,2 a 2,6, más preferiblemente 0,25 a 2,1.

45 Sulfatación de metales

El material en partículas se introduce en un reactor apropiado, como un reactor de fusión, donde se combina con la cantidad deseada de ácido sulfúrico para formar una mezcla sulfatada. Aunque generalmente se consideraría ineficiente el uso de un gran exceso estequiométrico de reactivos en una reacción, los inventores han descubierto que un exceso sustancial de ácido sulfúrico produce una disminución de la viscosidad de la mezcla sulfatada. En particular, se descubrió que el uso de un exceso estequiométrico de dos veces o menos da como resultado una mezcla altamente viscosa que es difícil de bombear. Por consiguiente, en realizaciones particulares, el material en partículas se pone en contacto con más de 2 veces, y preferiblemente 4-10 veces su cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico. En realizaciones preferidas, el material en partículas se pone en contacto con entre 5 y 6 veces, o aproximadamente 6 veces su cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico.

Las reacciones clave relacionadas con los procesos y que utilizan los inventores para determinar las cantidades estequiométricas de los componentes de reacción son:



65 En realizaciones particulares, el ácido sulfúrico se introduce en un reactor de sulfatación en forma de una solución ácida concentrada, en donde el material en partículas se pone en contacto con la solución ácida para formar una mezcla acuosa sulfatada. Los inventores han encontrado que si la concentración de ácido es demasiado baja (es decir, la cantidad de

moléculas de H_2SO_4 en masa en la solución de ácido es demasiado baja), la reacción no procederá, o procederá a una velocidad que es demasiado baja ser económicamente viable. Por consiguiente, en realizaciones particulares, la concentración de ácido sulfúrico es de al menos 50%*m*. Una baja concentración de ácido también afecta el rendimiento general de dióxido de titanio. Por lo tanto, la concentración del ácido es preferiblemente mayor que 70%, preferiblemente 90%. En otras realizaciones, la concentración de ácido es al menos 60%*m*, 70%*m*, 80%*m*, 90%*m* o 98%*m*.

En realizaciones particulares del primer aspecto, la mezcla sulfatada se calienta para lograr una sulfatación sustancialmente completa de los óxidos (particularmente dióxido de titanio/titanato de calcio) presentes. En realizaciones particulares, la mezcla sulfatada se calienta al menos a 100 °C después del contacto con ácido sulfúrico. En realizaciones preferidas, la mezcla se calienta al menos a 200 °C, preferiblemente 250 °C, en el reactor de sulfatación. Los inventores han descubierto que usar una temperatura superior a 250 °C generalmente no es deseable debido a las limitaciones del aparato de usar ácido muy caliente. Preferiblemente, la temperatura está entre 130 °C y 200 °C, más preferiblemente aproximadamente 150 °C-160 °C.

En realizaciones particulares, se introduce aire o vapor precalentado en el reactor, preferiblemente a través del fondo del reactor. Se permite que el aire/vapor se eleve a través de la mezcla para calentar la mezcla hasta el punto donde comienza la reacción. El propósito de esta etapa de calentamiento es disminuir el tiempo de reacción de los óxidos metálicos que se convierten en sulfatos y evaporar el agua a medida que se desarrolla, para mantener una acidez libre alta. Se desea una acidez libre alta para que las sales de sulfato precipiten y se puedan filtrar después.

En realizaciones particulares, la mezcla sulfatada se calienta de manera que se produce una sulfatación sustancialmente completa del titanato de calcio/dióxido de titanio. Durante el calentamiento, la viscosidad de la mezcla aumenta en función del contenido líquido que disminuye a medida que el agua desprendida se evapora. En realizaciones particulares, la mezcla se calienta durante un período de calentamiento que permite que se produzca una sulfatación sustancialmente completa de los óxidos (en particular titanato de calcio/dióxido de titanio). En una realización, el período de calentamiento es de entre 15 minutos y una hora. En realizaciones particulares, el período de calentamiento es de al menos 30 minutos o aproximadamente 40 minutos.

En realizaciones particulares, después de la etapa de calentamiento, la mezcla se deshidrata adicionalmente usando una membrana para aumentar la acidez libre de la mezcla. En realizaciones particulares, la acidez libre de la mezcla supera el 70% después de la deshidratación.

Los expertos en la técnica apreciarán que el calentamiento de una mezcla se puede lograr de cualquier manera apropiada. En una realización, uno o más de los componentes de la mezcla pueden precalentarse y el calor transferirse a la mezcla durante el mezclado. Las referencias al "calentamiento" de una mezcla en el presente documento pretenden abarcar el calentamiento de uno o más de los componentes de esa mezcla antes del mezclado.

Lixiviación

A continuación, la mezcla sulfatada se somete a una primera etapa de filtración (también conocida como lixiviación) para eliminar el ácido sulfúrico. En consecuencia, el método para recuperar productos a partir de un material en partículas comprende la etapa de filtrar la mezcla sulfatada en una unidad de filtración adecuada para producir una torta del filtro y un permeado que comprende ácido sulfúrico. Los inventores encontraron durante los ensayos que un mayor contenido de ácido en la torta del filtro tenía un efecto inhibitorio en las etapas del proceso aguas abajo, incluida la hidrólisis y la precipitación de sulfatos metálicos. En consecuencia, se introdujo la etapa de recuperación de ácido usando una primera unidad de filtración. Esto tuvo el efecto de reducir la concentración de ácido y proporcionó aumentos inesperados de la eficiencia de las etapas del proceso aguas abajo, incluida la hidrólisis y la precipitación, es decir, un mayor rendimiento del producto.

Los expertos en la técnica entenderán que para este propósito se puede usar cualquier unidad de filtración (filtro) apropiada y las unidades de filtración ilustrativas serán reconocidas por ellos. En realizaciones particulares, la unidad de filtración comprende una prensa de filtro. En una realización, la unidad de filtración es asistida por un gradiente de presión diferencial a través del filtro. Preferiblemente, la presión diferencial es de al menos 1 bar. En realizaciones particulares, la mezcla circula a través de una unidad de filtración que permite el paso de ácidos, mientras que una torta del filtro sólida se recoge en la superficie del filtro. En realizaciones particulares, el diferencial de presión a través del filtro es de 2 a 10 bar. Preferiblemente, la presión diferencial es de aproximadamente 6 bar. Usar una torta del filtro es particularmente ventajoso para lograr la máxima extracción de ácido de la mezcla sulfatada. En esta etapa, la torta del filtro está compuesta de sulfato de titanilo y al menos uno de sulfato de magnesio, sulfato de aluminio, sulfato de calcio o sílice.

Es deseable reducir el contenido de ácido de la torta del filtro tanto como sea posible. Preferiblemente, el contenido de humedad de la torta del filtro se reduce a menos del 30%, más preferiblemente menos del 20%, o entre el 15 y el 20%. El líquido restante en la torta del filtro es en gran parte ácido. En realizaciones particulares, esta primera etapa de filtración comprende además poner en contacto la torta del filtro con aire comprimido. El aire comprimido actúa como un agitador para evacuar el ácido del filtro y la torta del filtro y seca la torta del filtro aún más. La temperatura del aire comprimido es preferiblemente inferior a 85 °C para evitar la hidrólisis prematura del sulfato de titanilo. En realizaciones particulares, la temperatura del aire comprimido es de 10 °C a 85 °C. Aunque se espera que el aire comprimido ayude a secar la torta

del filtro a cualquier temperatura, los inventores han descubierto que el uso de una corriente de aire comprimido calentado ayuda a mantener la temperatura de la torta del filtro y la suspensión sulfatada posterior. Por consiguiente, es preferible que el aire comprimido esté de 30 °C a 85 °C, o aproximadamente 50 °C, 60 °C, 70 °C u 80 °C. Si la temperatura del aire comprimido es demasiado baja (es decir, inferior a 35 °C), la viscosidad de la suspensión sulfatada aumenta, lo que puede afectar negativamente el flujo de fluido.

El ácido sulfúrico recuperado de la mezcla se pasa preferiblemente a una planta de regeneración de ácido. El ácido sulfúrico recogido se puede reutilizar opcionalmente en la etapa de sulfatación de metales descrita anteriormente, en la que el reciclaje del ácido sulfúrico proporciona una ventaja económica y medioambiental. En realizaciones particulares, el ácido sulfúrico se procesa antes de ser reciclado para su uso en la etapa de sulfatación de metales.

La torta del filtro que queda en el filtro ahora tiene un contenido mínimo de ácido. Se hace circular agua a través de la torta del filtro para disolver las sales solubles de la torta del filtro. Preferiblemente, la torta del filtro se lava sobre el filtro y se hace pasar agua a través del filtro. Alternativamente, la torta del filtro se lava con agua y la solución no pasa a través del filtro. Opcionalmente, la torta del filtro se retira y se lava en un recipiente separado. El lavado in situ (es decir, en el filtro) reduce la necesidad de un tanque adicional. Preferiblemente, la torta del filtro se agita usando vibración o agitación mecánica durante el lavado. Preferiblemente, la temperatura de la torta del filtro durante el lavado es inferior a 80 °C. Si se usan temperaturas más altas, los inventores han descubierto que se produce una hidrólisis parcial o completa del sulfato de titanilo, reduciendo así el rendimiento de dióxido de titanio aguas abajo. El agua se puede obtener de cualquier fuente apropiada. Esta etapa produce una solución que comprende sulfato de titanilo y al menos uno de sulfato de magnesio y sulfato de aluminio. En realizaciones particulares, un residuo insoluble permanece en el filtro que comprende sulfato de calcio y sílice.

La solución que comprende sulfato de titanilo y al menos uno de sulfato de magnesio y sulfato de aluminio se pasa opcionalmente a una membrana que deshidrata la solución para producir una solución sustancialmente concentrada de los sulfatos metálicos. La concentración utilizando la membrana puede realizarse mediante métodos conocidos de concentración con membrana, incluida la ósmosis inversa.

El método para recuperar los productos comprende además la etapa de filtrar la suspensión sulfatada para producir un retenido que comprende un residuo insoluble y un permeado que comprende al menos sulfato de titanilo. En realizaciones particulares, el residuo insoluble del retenido comprende sílice y sulfato de calcio. En realizaciones particulares, el permeado comprende sulfato de titanilo, sulfato de aluminio y sulfato de magnesio.

Separación de sílice/sulfato de calcio

Los inventores han descubierto que el producto de perovskita producido a partir de escoria de fundición a menudo tiene una gran cantidad de sílice y óxido de calcio presente. Estos componentes tienen un valor relativamente bajo y a menudo se consideran productos de desecho problemáticos que contaminan las composiciones que contienen materiales de mayor valor, como el dióxido de titanio. Sin embargo, a través de extensas pruebas, los inventores han descubierto que estos componentes pueden extraerse en una forma sustancialmente purificada como sílice y sulfato de calcio. Ambos productos tienen uso en la industria, por ejemplo, en la producción de neumáticos y en la producción de yeso para materiales de construcción, respectivamente. Los inventores han descubierto que la sulfatación del óxido de calcio y la eliminación como un residuo insoluble antes de la hidrólisis con sulfato de titanio proporciona un método particularmente eficiente y rentable de recuperación de estos componentes. Además, cuando el material en partículas también contiene cantidades de al menos uno de óxido de aluminio y óxido de magnesio, la eliminación del residuo insoluble que comprende sílice y sulfato de calcio permite la recuperación de dióxido de titanio sustancialmente puro y al menos uno de sulfato de aluminio y sulfato de magnesio en etapas posteriores del método. En general, estas etapas y su orden contribuyen a proporcionar un método inventivo, rentable e industrialmente eficiente para recuperar dichos productos con un desperdicio mínimo.

En realizaciones particulares, la invención proporciona un método para recuperar dióxido de titanio y al menos otro producto a partir de un material en partículas que comprende más de 8% m, más de 10% m, más de 15% m, más de 20% m o más de 25% m de dióxido de titanio, y más de 10% m, más de 15% m o más de 20% m de sílice. En otras realizaciones, la invención proporciona un método para recuperar dióxido de titanio y al menos otro producto a partir de un material en partículas que comprende más de 8% m, más de 10% m, más de 15% m, más de 20% m o más de 25% m de dióxido de titanio, y más de 15% m, más de 20% m o más de 25% m de óxido de calcio.

En algunas realizaciones, la invención proporciona un método para recuperar dióxido de titanio y al menos otro producto a partir de un material en partículas que comprende más de 8% m, más de 10% m, más de 15% m, más de 20% m o más de 25% m de dióxido de titanio, más de 10% m, más de 15% m o más de 20% m de sílice y más de 15% m, más de 20% m o más de 25% m de óxido de calcio.

Cuando el método comprende una etapa de recuperación de sulfato de calcio y/o sílice, el residuo insoluble puede procesarse para obtener estos productos. Este residuo está compuesto típicamente de sulfato de calcio, resultante de la escisión del titanato de calcio y la sulfatación de óxido de calcio y sílice. Las cantidades de óxidos metálicos sin reaccionar están típicamente presentes también, como resultado de estar encapsuladas por un material refractario.

En una realización, el residuo insoluble del retenido de la filtración de la etapa de suspensión sulfatada se pasa a un tanque de flotación y al menos uno de sulfato de calcio y sílice se separa de acuerdo con métodos conocidos.

En un aspecto de la divulgación, se proporciona un método para recuperar productos de una materia prima que contiene perovskita, sílice, óxido de aluminio y óxido de magnesio, dicho método comprende:

- a) moler un material que comprende perovskita, sílice, óxido de aluminio y óxido de magnesio para producir un material en partículas;
- b) poner en contacto el material en partículas con ácido sulfúrico para formar una mezcla que contiene sulfato de titanilo, yeso, sílice, sulfato de aluminio y sulfato de magnesio;
- c) filtrar la mezcla para eliminar el ácido sulfúrico;
- d) poner en contacto la mezcla con agua para disolver la mezcla y separar la mezcla usando filtración para producir una solución que comprende sulfato de titanilo, sulfato de aluminio y sulfato de magnesio y un residuo que comprende yeso y sílice;
- e) enfriar la solución a una temperatura a la que el sulfato de aluminio cristaliza y recuperar el sulfato de aluminio cristalizado resultante;
- f) precipitar la solución para producir dióxido de titanio;
- g) enfriar la solución restante a una temperatura a la que cristaliza el sulfato de magnesio y recuperar el sulfato de magnesio cristalizado; y
- h) calcinar el dióxido de titanio para eliminar el ácido residual y el agua para producir dióxido de titanio sustancialmente puro.

Debido a la diferencia de densidad entre el sulfato de calcio y la sílice, y la naturaleza hidrófila de la sílice, el sulfato de calcio puede separarse y recuperarse de la sílice usando un proceso de flotación. En realizaciones particulares, el sulfato de calcio se recupera del residuo usando un proceso de flotación por espuma. En realizaciones particulares, el residuo se muele y/o se limpia antes de someterlo a un proceso de flotación por espuma. En realizaciones particulares, el residuo se somete a una etapa de flotación previa antes del proceso de flotación para recuperar los óxidos metálicos sin reaccionar. En realizaciones particulares, el residuo se somete a una etapa de flotación posterior después del proceso de flotación para recuperar los óxidos metálicos sin reaccionar. La etapa previa/posterior a la flotación comprende preferiblemente un proceso de flotación que usa xantatos y/o hidroxamatos para eliminar los óxidos metálicos sin reaccionar. La etapa previa/posterior a la flotación también se puede utilizar para recuperar los sulfatos que no se disolvieron durante la lixiviación.

En realizaciones alternativas, el sulfato de calcio puede recuperarse del residuo insoluble por métodos de precipitación conocidos por los expertos en la técnica.

Concentración de permeado que comprende sulfato de titanilo

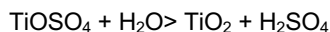
Es deseable una baja acidez libre para que la reacción de hidrólisis de titanio proceda de manera eficiente. La acidez libre del licor después de la lixiviación (es decir, el primer permeado) o la precipitación/cristalización de aluminio es generalmente demasiado alta para permitir la aplicación directa del licor. Como en la reacción de hidrólisis se produce ácido, los inventores han descubierto que es deseable minimizar el flujo de ácido desde la etapa de sulfatación anterior. Hacer esto minimiza las restricciones de equipo y los costos relacionados con el uso de ácidos altamente concentrados.

Los inventores descubrieron que una forma efectiva de minimizar el flujo de ácido a través de la reacción de hidrólisis es aumentar primero la acidez libre eliminando el agua del licor, y luego precipitar los sulfatos metálicos y separarlos del ácido. En realizaciones particulares, la acidez libre del permeado que comprende sulfato de titanilo y opcionalmente al menos uno de sulfato de magnesio y sulfato de aluminio se eleva primero de tal manera que los sulfatos de metal precipitan y se separan más fácilmente del ácido. En realizaciones particulares, la acidez libre se eleva calentando la solución a una temperatura a la que se evapora el agua. Preferiblemente, el permeado que comprende sulfato de titanilo se calienta a más de 100 °C, más preferiblemente a más de 130 °C y lo más preferiblemente a más de 160 °C o hasta el punto de ebullición. Como el licor contiene una alta concentración de ácido, el punto de ebullición es de aproximadamente 160 °C. En realizaciones alternativas, la acidez libre se eleva poniendo en contacto la solución con una membrana capaz de deshidratar la solución, preferiblemente para eliminar sustancialmente toda el agua.

Una vez que se ha elevado la acidez libre de la solución, la solución se filtra para eliminar sustancialmente todos los ácidos y producir una torta del filtro en la superficie del filtro. Después de la filtración, se hace circular agua a través del filtro para disolver las sales solubles de la torta del filtro. Esta etapa es similar en naturaleza a la etapa de lixiviación descrita anteriormente, y produce un permeado reducido en ácido que comprende sulfato de titanilo y opcionalmente al menos uno de sulfato de magnesio y sulfato de aluminio. En esta realización, el permeado se filtra para eliminar los ácidos residuales y la torta del filtro resultante se pone en contacto con agua para obtener un permeado concentrado que comprende al menos sulfato de titanilo.

Hidrólisis de sulfato de titanio

La hidrólisis del titanio se refiere a la escisión del sulfato de titanio. La reacción es la siguiente:



Los experimentos llevados a cabo por los inventores indican que la acidez libre óptima del licor de hidrólisis oscila entre 8-25%. Los experimentos han indicado que a una acidez libre inferior al 8%, el licor de hidrólisis es inestable, lo que es indeseable. Esto se debe en primer lugar a que la hidrólisis del sulfato de titanilo puede ocurrir espontáneamente a temperatura ambiente mientras reposa. En segundo lugar, la tasa de hidrólisis es difícil de controlar. Durante la hidrólisis, la tasa de hidrólisis se controla en parte por la acidez libre. Si la tasa de hidrólisis supera aproximadamente el 1% por minuto, se generan nuevos sitios de nucleación en la solución que dan como resultado una distribución de gran tamaño del agregado de dióxido de titanio, lo que no es deseable para la producción de pigmento. Por consiguiente, en algunas realizaciones, la acidez libre del licor de hidrólisis comprende al menos 8% de acidez libre. Una acidez libre superior al 25% no es deseable ya que la reacción de hidrólisis no se completa incluso cuando se calienta y se siembra. La hidrólisis del sulfato de titanilo está bajo control de equilibrio, ya que el sulfato de titanilo se hidroliza y se producen iones de sulfato libres, lo que aumenta la acidez libre en el licor de hidrólisis. Según el principio de Le Chatelier, la concentración del producto (ácido libre) controla directamente la velocidad de avance de la reacción. Por lo tanto, una alta acidez libre de partida en el licor de hidrólisis puede retrasar o detener completamente la hidrólisis del sulfato de titanilo. Por consiguiente, en algunas realizaciones, la acidez libre del licor de hidrólisis comprende menos del 25% de acidez libre. En algunas realizaciones, la acidez libre del licor de hidrólisis comprende entre 8% y 25%. Dentro de este intervalo especificado, la hidrólisis del sulfato de titanilo puede completarse de manera controlada, dando como resultado dióxido de titanio hidratado con una distribución de tamaño particularmente adecuada para la producción de pigmento.

Habiendo logrado una solución que tiene un nivel apropiado de acidez libre, y preferiblemente en el que se concentra el sulfato de titanilo, se inicia la etapa de hidrolizar el sulfato de titanilo. La hidrólisis comprende añadir agua al permeado que comprende sulfato de titanilo (y opcionalmente al menos uno de sulfato de magnesio y sulfato de aluminio) para producir un licor de hidrólisis y calentar el licor de hidrólisis. La hidrólisis se lleva a cabo en un reactor de hidrólisis apropiado para contener las reacciones descritas en este documento. Preferiblemente, el licor de hidrólisis se calienta a una temperatura entre 80 y 140 °C, entre 85 y 140 °C o entre 85 y 120 °C. Los inventores han descubierto que debe alcanzarse una energía de activación mínima para la reacción de hidrólisis calentando el licor. En una realización particular, el licor de hidrólisis se calienta a entre 90 °C y 120 °C. Los inventores han descubierto que una temperatura particularmente eficiente que inicia la reacción rápidamente mientras se mantiene la eficiencia energética es de 105 °C a 110 °C.

Preferiblemente, el licor de hidrólisis se calienta durante un período tal que sustancialmente todo el sulfato de titanilo ha reaccionado. Una persona experta podrá determinar cuándo ha reaccionado todo el sulfato de titanilo. En realizaciones particulares, el período de calentamiento es de una hora a tres horas. Más preferiblemente de 90 minutos a dos horas o aproximadamente 100 minutos. En realizaciones particulares, la solución se calienta durante aproximadamente dos horas a una temperatura superior a 85 °C para que se complete la hidrólisis.

En realizaciones particulares, el proceso de hidrólisis comprende poner en contacto la solución con agua que contiene dióxido de titanio o rutilo y calentar la solución a una temperatura entre 85 y 120 °C. En realizaciones preferidas, partículas o nanopartículas de dióxido de titanio, también denominadas partículas de semillas, o núcleos, se añaden al licor de hidrólisis. Las partículas de dióxido de titanio actúan como sitios de nucleación para la cristalización, a fin de lograr una formación uniforme de partículas. Las partículas de dióxido de titanio pueden añadirse al licor de hidrólisis o el agua añadida para formar dicho licor. Las partículas de dióxido de titanio se pueden añadir y el licor de hidrólisis se calienta a cualquiera de los intervalos de temperatura descritos en este documento para la hidrólisis. Preferiblemente, la cantidad de partículas de dióxido de titanio añadidas al licor de hidrólisis es entre 1% m y 30% m de la masa del dióxido de titanio calculada para estar presente en el licor. Más preferiblemente, entre 2% m y 15% m y preferiblemente entre 5% m y 8% m. Preferiblemente, el tamaño de partícula de las partículas de titanio añadidas al licor es de 2 nm a 10 nm, más preferiblemente de 3 a 6 nm o aproximadamente 5 nm. Las partículas de dióxido de titanio pueden ser anatasa u obtenerse a partir de ellas.

La separación del dióxido de titanio hidratado se puede lograr mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica. En realizaciones particulares, la separación se lleva a cabo en una unidad de separación adaptada para recibir el licor de hidrólisis y separar el hidrato de dióxido de titanio.

En realizaciones particulares, la unidad de separación comprende una segunda unidad de filtración adaptada para recibir el licor de hidrólisis y producir un retenido que comprende hidrato de dióxido de titanio. En realizaciones alternativas, la unidad de separación comprende una unidad de centrifugación adaptada para separar el hidrato de dióxido de titanio precipitado.

En una realización alternativa al proceso de hidrólisis descrito anteriormente, el licor de hidrólisis puede someterse a un proceso de sonicación para precipitar el hidrato de dióxido de titanio de la solución. En esta realización, el fluido a granel requiere menos calentamiento o no requiere calentamiento.

Preferiblemente, la etapa de separación del hidrato de dióxido de titanio se puede llevar a cabo filtrando el licor de hidrólisis para producir un permeado y un retenido que comprende hidrato de dióxido de titanio. En realizaciones alternativas, el dióxido de titanio se elimina por centrifugación y se recoge del precipitado.

La filtración del licor de hidrólisis se lleva a cabo en una unidad de filtración adecuada para recuperar el dióxido de titanio hidratado. En realizaciones preferidas, el licor de hidrólisis se mantiene caliente a un máximo de aproximadamente 80 °C para mantener las partículas de dióxido de titanio lo suficientemente grandes como para ser capturadas por el medio filtrante. El permeado comprende preferiblemente sulfato de aluminio y sulfato de magnesio.

El dióxido de titanio recuperado del proceso de hidrólisis o sonicación puede calcinarse (calentarse) en un ambiente oxidativo al pasar aire caliente a través del producto, lo que elimina cualquier ácido sulfúrico residual y agua. En realizaciones preferidas, el dióxido de titanio se calienta a 950 °C en un reactor durante aproximadamente una hora. En otras realizaciones, el período de calentamiento es de 30 minutos a dos horas. En realizaciones particulares, la calcinación se lleva a cabo a una temperatura de entre 800 y 1050 °C, entre 850 °C y 950 °C, o entre 890 y 910 °C. El ácido sulfúrico recuperado puede reutilizarse en la etapa de sulfatación descrita anteriormente. Para obtener un producto de dióxido de titanio terminado, el dióxido de titanio calcinado se muele, se recubre y se lava. Dichos procesos serán conocidos por los expertos en la técnica.

Recuperación de sulfato de aluminio

El sulfato de aluminio se precipita del licor en una etapa apropiada. Los inventores han descubierto que se puede lograr un mayor rendimiento de dióxido de titanio llevando a cabo la precipitación con sulfato de aluminio después de la hidrólisis y la eliminación de dióxido de titanio (véase Ejemplo 3, Muestras 7, 8, 9 y 10). Se cree que, si la precipitación de sulfato de aluminio se lleva a cabo antes de la hidrólisis, algo del sulfato de titanio es co-precipitado con el sulfato de aluminio reduciendo así el rendimiento de TiO_2 .

En una realización, el sulfato de aluminio se precipita del permeado que comprende sulfato de titanio. En otra realización, el sulfato de aluminio se precipita del permeado que comprende sulfato de magnesio y sulfato de aluminio. Estos permeados se obtienen típicamente después de la sulfatación y la eliminación del residuo insoluble. Alternativamente, si no se requiere que el sulfato de aluminio se separe del residuo insoluble, esta etapa de precipitación de sulfato de aluminio se puede llevar a cabo antes de eliminar el residuo insoluble.

El proceso de precipitación del sulfato de aluminio comprende preferiblemente enfriar el permeado a una temperatura a la que el sulfato de aluminio precipita y cristaliza. En realizaciones particulares, la solución se enfría en el mismo recipiente en el que ocurrió la etapa de filtración previa. En realizaciones alternativas, la solución se pasa a un tanque separado para el enfriamiento.

El sulfato de aluminio cristalizado se recupera de la solución mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica. La etapa de precipitación y recuperación puede llevarse a cabo en licores que contienen sulfato de aluminio, por ejemplo, los producidos por los métodos descritos en el Ejemplo 3. Se prefiere particularmente la filtración. En realizaciones particulares, > 90% del sulfato de aluminio presente en la solución se recupera durante esta etapa. En realizaciones particulares, la solución se enfría a entre 10 y 4 °C de modo que el sulfato de aluminio cristaliza. En realizaciones preferidas, la solución se enfría a aproximadamente 5 °C.

En realizaciones particulares, la invención proporciona un método para recuperar al menos un producto de un material en partículas que comprende más de 8% m, más de 10% m, más de 15% m, más de 20% m o más de 25% m de dióxido de titanio, y más de 10% m o más de 13% m de óxido de aluminio. Los inventores han descubierto que el método proporciona un método económicamente viable de recuperación de dichos componentes cuando la materia prima cumple con estas proporciones de componentes.

Los Ejemplos 1 y 2 muestran la deducción de relaciones de componentes en las materias primas particulares. En realizaciones particulares, la invención proporciona un método para recuperar producto de dióxido de titanio y de sulfato de aluminio a partir de un material en partículas que comprende una relación de dióxido de titanio a óxido de aluminio ($\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$) en el material en partículas de aproximadamente 0,2 a 2,6, más preferiblemente de 0,25 a 2,1. En esta realización, los inventores han descubierto que las etapas del método proporcionan una recuperación económica particularmente viable de dióxido de titanio y sulfato de aluminio. La etapa de hidrólisis de titanio que se lleva a cabo antes de la precipitación con sulfato de aluminio es particularmente preferida en este intervalo de relación. Además, cuando también se lleva a cabo la precipitación con sulfato de magnesio, la etapa de hidrólisis de titanio se lleva a cabo antes de la precipitación de sulfato de aluminio, que a su vez se lleva a cabo antes de que la precipitación de sulfato de magnesio sea particularmente preferida en este intervalo de relación.

En una realización particular de la divulgación, se proporciona un método para recuperar productos de una materia prima que contiene perovskita y óxido de aluminio, dicho método comprende:

- moler un material que comprende perovskita y óxido de aluminio para producir un material en partículas;
- poner en contacto el material en partículas con ácido sulfúrico para formar una mezcla que contiene sulfato de titanio y sulfato de aluminio;
- filtrar la mezcla para eliminar el ácido sulfúrico;
- poner en contacto la mezcla con agua para disolver la mezcla y separar la mezcla usando filtración para producir una solución que comprende sulfato de titanio y sulfato de aluminio;
- enfriar la solución a una temperatura a la que el sulfato de aluminio cristaliza y recuperar el sulfato de aluminio cristalizado resultante;

- f) precipitar la solución para producir dióxido de titanio; y
- g) calcinar el dióxido de titanio para eliminar el ácido residual y el agua para producir dióxido de titanio sustancialmente puro.

5 Recuperación de sulfato de magnesio

La solución que queda después de someterla al proceso de hidrólisis o sonicación, y opcionalmente la eliminación del sulfato de aluminio, típicamente comprende sulfato de magnesio que también se puede recuperar. Los inventores han descubierto que es preferible recuperar el sulfato de magnesio después de la recuperación de otros productos porque la pureza del precipitado resultante de sulfato de magnesio aumenta si los otros componentes se han eliminado previamente. Esto se debe a que los métodos descritos a continuación para precipitar sulfato de magnesio también precipitarían sulfato de aluminio, sulfato de titanilo y otros componentes. Si la precipitación con sulfato de magnesio no se llevó a cabo después de la recuperación de los otros componentes, la mezcla precipitada sería difícil y poco rentable de separar para producir componentes sustancialmente puros. La falta de valor resultante en la mezcla aumenta la probabilidad de que se elimine de manera descontrolada y no regulada, causando así una degradación ambiental.

La etapa de precipitación y recuperación se puede llevar a cabo en licores que contienen sulfato de magnesio, por ejemplo, los producidos por los métodos descritos en el Ejemplo 3.

En realizaciones particulares, el método para recuperar productos comprende la etapa de aumentar la concentración de ácido del permeado que comprende sulfato de magnesio para formar un licor acidificado que comprende sulfato de magnesio precipitado. La acidez aumentada hace que el sulfato de magnesio precipite. Preferiblemente, el método comprende además filtrar el licor acidificado para producir un material retenido que comprende sulfato de magnesio precipitado.

En realizaciones particulares, la concentración de ácido del permeado que comprende sulfato de magnesio se incrementa mediante la adición de ácido sulfúrico. Preferiblemente, el pH del permeado que comprende sulfato de magnesio se reduce a menos de aproximadamente pH 1 mediante la adición de ácido sulfúrico.

En realizaciones particulares, la concentración de ácido del permeado que comprende sulfato de magnesio se incrementa mediante el calentamiento del permeado para eliminar el agua. Preferiblemente, el calentamiento se lleva a cabo en el punto de ebullición o a una temperatura superior a 130 °C.

Los inventores también han descubierto que es preferible realizar la precipitación del sulfato de magnesio después de la precipitación de sulfato de aluminio. La temperatura de precipitación más baja del sulfato de magnesio da como resultado que el sulfato de aluminio precipite primero durante el enfriamiento de una solución que comprende tanto sulfato de aluminio disuelto como sulfato de magnesio. Por consiguiente, es preferible llevar a cabo la precipitación del sulfato de magnesio después de la precipitación del sulfato de aluminio. En realizaciones particulares, la invención proporciona un método para recuperar al menos un producto de un material en partículas que comprende más de 8% m, más de 10% m, más de 15% m, más de 20% m o más de 25% m de dióxido de titanio, y más de 7% m o más de 10% m de óxido de magnesio. Es particularmente preferible usar una materia prima que comprenda al menos 15% m de dióxido de titanio y al menos 10% m de óxido de magnesio.

En algunas realizaciones, la invención proporciona un método para recuperar dióxido de titanio y al menos otro producto a partir de un material en partículas que comprende más de 8% m, más de 10% m, más de 15% m, más de 20% m o más de 25% m de dióxido de titanio, y más de 7% m o más de 10% m de óxido de magnesio. Es particularmente preferible usar una materia prima que comprenda al menos 15% m de dióxido de titanio y al menos 10% m de óxido de magnesio.

El método comprende preferiblemente llevar a cabo la etapa de hidrólisis de titanio antes de la precipitación del sulfato de magnesio. Esto permite maximizar el rendimiento de dióxido de titanio y reducir las pérdidas de coprecipitación de dióxido de titanio (o sulfato de titanio) que podrían ocurrir si la precipitación del sulfato de magnesio se llevara a cabo antes de la recuperación del dióxido de titanio. Los Ejemplos 1 y 2 muestran la deducción de relaciones de componentes en las materias primas particulares. El método comprende preferiblemente llevar a cabo la etapa de hidrólisis de titanio antes de la precipitación del sulfato de magnesio cuando la relación de dióxido de titanio a óxido de magnesio (TiO₂:MgO) en el material en partículas es de 0,5 a 3,0, más preferiblemente de 0,8 a 2,8.

En algunas realizaciones, la invención proporciona un método para recuperar dióxido de titanio y al menos otro producto a partir de un material en partículas que comprende más de 8% m, más de 10% m, más de 15% m, más de 20% m o más de 25% m de dióxido de titanio, y más de 7% m o más de 10% m de óxido de magnesio, y más de 10% m o más de 13% m de óxido de aluminio. Es particularmente preferible usar una materia prima que comprenda al menos 15% m de dióxido de titanio, al menos 13% m de dióxido de aluminio y al menos 10% m de óxido de magnesio.

En algunas realizaciones, la invención proporciona un método para recuperar dióxido de titanio y al menos otro producto a partir de un material en partículas que comprende más de 8% m, más de 10% m, más de 15% m, más de 20% m o más de 25% m de dióxido de titanio, más de 10% m, más de 15% m o más de 20% m de sílice, más de 15% m, más de 20% m o más de 25% m de óxido de calcio y más de 7% m o más de 10% m de óxido de magnesio.

En algunas realizaciones, la invención proporciona un método para recuperar dióxido de titanio y al menos otro producto a partir de un material en partículas que comprende más de 8%_m, más de 10%_m, más de 15%_m, más de 20%_m o más de 25%_m de dióxido de titanio, más de 10%_m, más de 15%_m o más de 20%_m de sílice, más de 15%_m, más de 20%_m o más de 25%_m de óxido de calcio, más de 10%_m o más de 13%_m de óxido de aluminio y más de 7%_m o más de 10%_m de óxido de magnesio.

En una realización particular, la invención proporciona un método para recuperar dióxido de titanio y al menos otro producto a partir de un material en partículas que comprende más de 8%_m de dióxido de titanio, más de 10%_m de sílice, más de 15%_m de óxido de calcio, más de 10%_m de aluminio óxido y más de 7%_m de óxido de magnesio. En esta realización, el método proporciona un método comercialmente viable y útil para la extracción de estos compuestos de lo que anteriormente se consideraba un material de desecho.

En una realización alternativa, la invención proporciona un método para recuperar dióxido de titanio y al menos otro producto de un material en partículas que comprende más de 15%_m de dióxido de titanio, más de 10%_m de sílice, más de 15%_m de óxido de calcio, más de 10%_m de aluminio óxido y más de 7%_m de óxido de magnesio.

En realizaciones particulares, la invención proporciona un método para recuperar producto de dióxido de titanio y sulfato de magnesio a partir de un material en partículas que comprende una relación de dióxido de titanio a óxido de magnesio (TiO₂:MgO) en el material en partículas de aproximadamente 0,5 a 3,0, más preferiblemente de 0,8 a 2,8. En esta realización, los inventores han descubierto que las etapas del método proporcionan una recuperación económica particularmente viable de dióxido de titanio y sulfato de magnesio. La etapa de hidrólisis de titanio que se lleva a cabo antes de la precipitación del sulfato de magnesio es particularmente preferida en esta relación. Además, cuando también se lleva a cabo la precipitación del sulfato de aluminio, la etapa de hidrólisis de titanio que se lleva a cabo antes de la precipitación del sulfato de aluminio, que a su vez se lleva a cabo antes de la precipitación del sulfato de magnesio, es particularmente preferida en este intervalo de relación.

En una realización de la divulgación, los inventores proporcionan un método para recuperar productos de una materia prima que contiene perovskita y óxido de magnesio, dicho método comprende:

- a) moler un material que comprende perovskita y óxido de magnesio para producir un material en partículas;
- b) poner en contacto el material en partículas con ácido sulfúrico para formar una mezcla que contiene sulfato de titanilo y sulfato de magnesio;
- c) filtrar la mezcla para eliminar el ácido sulfúrico;
- d) poner en contacto la mezcla con agua para disolver la mezcla y separar la mezcla usando filtración para producir una solución que comprende sulfato de titanilo y sulfato de magnesio;
- e) precipitar la solución para producir dióxido de titanio;
- f) enfriar la solución restante a una temperatura a la que cristaliza el sulfato de magnesio y recuperar el sulfato de magnesio cristalizado; y
- g) calcinar el dióxido de titanio para eliminar el ácido residual y el agua para producir dióxido de titanio sustancialmente puro.

En realizaciones particulares, el licor acidificado que comprende sulfato de magnesio o un permeado que comprende sulfato de magnesio se enfría a una temperatura a la que cristaliza el sulfato de magnesio. En realizaciones particulares, la solución se enfría en el mismo reactor en el que se produjo la precipitación previa, el proceso de hidrólisis o el proceso de sonicación. En realizaciones alternativas, la solución se pasa a un tanque separado para el enfriamiento.

En realizaciones particulares, el permeado que comprende sulfato de magnesio o el licor acidificado que comprende sulfato de magnesio se enfría para inducir la precipitación/cristalización del sulfato de magnesio. En realizaciones preferidas, el permeado que comprende sulfato de magnesio o el licor acidificado se enfría a menos de 4 °C o entre 0 °C y 4 °C, más preferiblemente aproximadamente 3 °C. En realizaciones particulares, más de 90% del sulfato de magnesio presente en el licor acidificado o el permeado que comprende sulfato de magnesio se recupera durante la filtración. El sulfato de magnesio cristalizado se recupera de la solución mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica.

Además, los sistemas o procesos de la invención pueden incluir opcionalmente medios para regular y/o controlar otros parámetros para mejorar la eficiencia global del proceso. Se pueden incorporar uno o más procesadores al sistema para regular y/o controlar los parámetros particulares del proceso. Por ejemplo, realizaciones particulares pueden incluir medios de determinación para controlar la composición de las mezclas o soluciones. Además, las realizaciones particulares pueden incluir un medio para controlar el suministro de una mezcla o solución a etapas o elementos particulares dentro de un sistema particular si el medio determinante determina que la mezcla o solución tiene una composición adecuada para una etapa particular.

Además, puede ser necesario calentar o enfriar los componentes del sistema o mezclas, soluciones o aditivos particulares antes o durante una o más etapas del proceso. En tales casos, se pueden usar medios conocidos de calentamiento o enfriamiento.

Además, el sistema puede incluir una o más etapas de tratamiento previo/posterior para mejorar el funcionamiento o la

eficiencia de una etapa particular. Por ejemplo, una etapa de tratamiento previo puede incluir medios para eliminar las partículas no deseadas de la materia prima molida antes del proceso de sulfatación de metales. Otras operaciones previas o posteriores que pueden realizarse incluyen la separación del producto o productos deseados de etapas particulares.

La invención se ha descrito en este documento con referencia a ciertas realizaciones preferidas, para permitir al lector llevar a la práctica la invención sin experimentación excesiva. Los expertos en la técnica apreciarán que la invención puede llevarse a la práctica en un gran número de variaciones y modificaciones distintas de las descritas específicamente. Debe entenderse que la invención incluye todas esas variaciones y modificaciones. Además, se proporcionan títulos, encabezados o similares para ayudar a la comprensión del lector de este documento, y no deben leerse como limitantes del alcance de la presente invención.

Más particularmente, como apreciará un experto en la técnica, las implementaciones de realizaciones de la invención pueden incluir uno o más elementos adicionales. Solo aquellos elementos necesarios para comprender la invención en sus diversos aspectos pueden haberse mostrado en un ejemplo particular o en la descripción. Sin embargo, el alcance de la invención no se limita a las realizaciones descritas e incluye métodos que incluyen una o más etapas adicionales y/o una o más etapas sustituidos, y/o métodos que omiten una o más etapas.

La referencia a cualquier técnica anterior en esta descripción no es, y no debe tomarse como, un reconocimiento o cualquier forma de sugerencia de que esa técnica anterior forme parte del conocimiento general común en el campo de actividad en cualquier país.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Determinación de la composición de la escoria de diferentes fuentes

Se obtuvo la composición de la escoria de las instalaciones de fabricación de acero.

Resultados

Tabla 2 - composición de la materia prima de alimentación

	Componente (%m)					
Fuente de escoria	TiO ₂	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Suma
Nueva Zelanda	34,8	14,1	16,3	19,0	13,8	98,0
Sudáfrica	28,2	16,5	16,6	13,6	14	99,2
China 1	21,5	15,55	24,6	14,11	7,65	83,84
China 2	16,03	24,94	32,12	14,89	7,47	96,02
Rusia	9	29	31	14,5	12	96,54

Tabla 3 - relación de componentes de materia prima con respecto al dióxido de titanio

	Relación de componentes			
Fuente de escoria	TiO ₂ :Al ₂ O ₃	TiO ₂ :MgO	TiO ₂ :SiO ₂	TiO ₂ :CaO
Nueva Zelanda	1,8	2,5	2,5	2,1
Sudáfrica	2,1	2,0	1,7	1,7
China 1	1,5	2,8	1,4	0,9
China 2	1,1	2,1	0,6	0,5
Rusia	0,6	0,8	0,3	0,3

La Figura 3 muestra la composición de las muestras de escoria anteriores medida por los inventores (para Nueva Zelanda) y obtenidas de la siguiente literatura para Sudáfrica, China y Rusia:

Sudáfrica - Control de hornos de baño de escoria abierto en Highveld Steel y Vanadium Ltd: development of operator guidance tables. Steinberg and Pistorius, Ironmaking and Steelmaking, 2009, vol 36 no. 7. China 1 and China 2 - 3er Simposio internacional sobre procesamiento metalúrgico a alta temperatura. Tao Jiang Jiann-Yang Hwang Patrick Masset

Onuralp Yucel Rafael Padilla Guifeng Zhou - 9 de mayo de 2012. John Wiley & Sons Rusia - Método de procesamiento de escoria que contiene Titania - RU 2295582

Conclusión

Las cinco fuentes de escoria para las cuales se obtuvieron los datos tenían diversos grados de óxidos metálicos capaces de extracción utilizando los métodos descritos en este documento.

Ejemplo 2

Materiales y métodos

Se analizaron seis muestras que contenían mezclas de dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de magnesio, sílice y óxido de calcio mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X. Se determinó la composición porcentual de masa de estas muestras y se calcularon las relaciones de dióxido de titanio con respecto a un segundo componente.

Resultados

Tabla 4 - relaciones de composiciones y componentes de muestras medidas usando espectrometría de fluorescencia de rayos X

Fuente de escoria	Componente (%m)					Relación			
	TiO ₂	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂ : Al ₂ O ₃	TiO ₂ :MgO ₂	TiO ₂ : SiO ₂	TiO ₂ : CaO ₂
1-NZ-P112-Ti: Ca = 2,1	34,8	14,1	16,3	19,0	13,8	1,84	2,52	2,47	2,14
2-ZA-P114-Ti: Al = 2,1	30,3	19,3	15,8	15,0	12,0	2,02	2,53	1,57	1,92
3-L108-Ti: Al = 0,3	16,1	6,0	7,7	61,5	6,7	0,26	2,40	2,68	2,09
4-L109-Ti: Ca = 0,2	15,3	6,0	58,1	8,9	7,7	1,72	1,98	2,55	0,26
5-L110-Ti: Al = 0,3	15,9	6,0	7,7	61,7	6,7	0,26	2,38	2,65	2,06
6-L111-Ti: Ca = 0,3	19,3	7,6	49,1	11,2	9,2	1,72	2,11	2,54	0,39

La Figura 2 muestra la composición de las Muestras 1-6.

Conclusión

Se obtuvieron muestras con una variedad de composiciones. Estas composiciones son representativas de una gama de composiciones de escoria industrial y relaciones de componentes centrales.

Ejemplo 3 - sulfatación de escoria que comprende dióxido de titanio

Materiales y métodos

Sulfatación e hidrólisis (Muestras 1 y 3 a 6)

- Se transfirieron muestras de 100 g de material en partículas correspondientes a las Muestras 1 a 6 del Ejemplo 2 a un matraz de fondo redondo de 1 litro;
- se añadió 1 kg de ácido sulfúrico al 98%;
- la mezcla se calentó, se agitó y se mantuvo a una temperatura de 200 °C durante aproximadamente 4 horas;
- la mezcla sulfatada resultante se enfrió y se filtró a través de una tela filtrante de 46 K al vacío;
- la torta del filtro se transfirió a un matraz cónico de 1 L y se lavó con estequiometría (masa) 1:1 de agua RO durante 2 horas a 70 °C;
- la mezcla se agitó durante aproximadamente 15 horas y luego se filtró a través de una tela filtrante de 46 K al

vacío para producir un permeado que comprende al menos sulfato de titanilo;

7. se tomó una muestra del permeado (que comprende al menos sulfato de titanilo) y las muestras se sometieron a análisis de espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para titanio, calcio, aluminio y magnesio. El contenido de dióxido de titanio de las muestras también se analizó usando valoración de laboratorio;
8. el permeado que comprende al menos sulfato de titanilo se transfirió a un matraz de fondo redondo de 1 L y se diluyó estequiometría (masa) 1:2 con agua RO (dilución 3x) para producir un licor de hidrólisis;
9. el licor de hidrólisis se calentó hasta el punto de ebullición (aproximadamente 104 °C) durante 5 horas con agitación para hidrolizar el sulfato de titanilo;
10. el dióxido de titanio precipitado se separó del licor de hidrólisis por centrifugación a 8000 rpm durante 20 minutos para granular el dióxido de titanio hidratado precipitado;
11. El licor de hidrólisis restante se analizó usando ICP-OES para determinar la cantidad de titanio, aluminio y magnesio restantes en mg/L. Se calculó un rendimiento de dióxido de titanio a partir de este valor. También se midió la cantidad de aluminio y magnesio restante (como sales de sulfato) para la extracción aguas abajo.

La acidez libre del licor de reacción se midió en las siguientes etapas:

- a. el ácido filtrado se eliminó después de la filtración inicial;
- b. el permeado comprende sulfato de titanilo de la segunda filtración; y
- c. el licor de hidrólisis restante después de que el dióxido de titanio hidratado había sido precipitado y centrifugado.

Método de sulfatación e hidrólisis (Muestra 2)

1. Una muestra de 1,5 kg de la Muestra 2-(P114) (véase el Ejemplo 2) se molió para formar un material en partículas de un tamaño de partículas de aproximadamente $x \mu\text{m}$ usando un molino de bolas;
2. se añadieron 8 L de ácido sulfúrico al 98%;
3. la mezcla se calentó y se mantuvo a una temperatura de 200 °C durante aproximadamente 4,5 horas bajo una presión de 2 bares y se agitó a 300 rpm;
4. la mezcla sulfatada resultante se enfrió y se filtró a través de una tela filtrante de 46 K a 50 °C;
5. la filtración se llevó a cabo a una presión de 5 bares y se sopló con aire comprimido durante 30-40 minutos;
6. se tomó una muestra del permeado (que comprende al menos sulfato de titanilo) y las muestras se sometieron a análisis de espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para titanio, calcio, aluminio y magnesio. El contenido de dióxido de titanio y la acidez libre de las muestras también se analizaron usando valoración de laboratorio de acuerdo con los métodos descritos en el Ejemplo 3.
7. la torta del filtro se lixivió con estequiometría (masa) 1:1 de agua RO durante 2,5 horas a 70 °C, es decir, se lixiviaron 3028 g de torta del filtro con 3000 g de agua RO, para producir un licor de hidrólisis;
8. el licor de hidrólisis se filtró luego a través de una tela filtrante de 46 K durante 15 minutos a 1-3 bares y se sopló con aire durante 20 minutos;
9. El licor de hidrólisis se transfirió luego a un matraz de fondo redondo de 3 L y se diluyó con estequiometría (masa) 1:2 con agua RO (dilución 3x);
10. este licor diluido se calentó hasta ebullición para hidrolizar el sulfato de titanilo durante 5 horas con agitación;
11. el dióxido de titanio hidratado se centrifugó a 8000 rpm durante 20 minutos para granular el dióxido de titanio hidratado precipitado;
12. El licor de hidrólisis restante se analizó usando ICP-OES para determinar la cantidad de titanio, aluminio y magnesio restantes. Se calculó un rendimiento de dióxido de titanio a partir de este valor.

También se midió la cantidad de aluminio y magnesio restante (como sales de sulfato) para la extracción aguas abajo.

Precipitación de sulfato de aluminio

13. Después de la hidrólisis, la acidez del licor que comprende sulfato de aluminio se incrementó hasta alrededor de 40% (p/p) con ácido sulfúrico al 98%.
14. Este licor de alta acidez se centrifugó a 8000 rpm y 20 °C durante 3 horas para precipitar el sulfato de aluminio y granularlo para su separación.

Método de valoración para determinar la concentración de dióxido de titanio

1. Se pipeteó aproximadamente 1 mL de la muestra en el matraz Erlenmeyer de 500 mL y determinó la masa exacta de la muestra.
2. Se añadieron 60 mL de HCl al 10%, 20 mL de H₂SO₄ al 98% y aproximadamente 1,3 g de papel de aluminio.
3. Una vez que la reacción se completó, se permitió que ocurriera algo de enfriamiento. Esto fue cuando algo de NaHCO₃ fue absorbido nuevamente dentro del matraz y formó una capa de CO₂ amortiguadora.
4. Se añadieron 6 gotas de indicador de azul de metileno mientras que la solución aún estaba caliente.
5. Se tituló contra un estándar de sulfato de cerio acidificado 0,1 M.
6. El punto final de la titulación es cuando el color cambia de amarillo pálido a verde pálido.

Determinación de la acidez libre

1. Se pipeteó aproximadamente 1 mL de la muestra en un matraz Erlenmeyer de 500 mL y determinó la masa exacta de la muestra.
2. Se añadieron 100 mL de agua RO al matraz
3. Se añadieron 4 gotas del indicador de fenolftaleína
4. Se tituló contra una solución estandarizada de NaOH 1M.
5. El punto final de la titulación es cuando el color cambia de incoloro a un ligero color rosa.

Resultados

Las muestras sometidas al método de sulfatación descrito anteriormente se analizaron y se midieron las composiciones del permeado en la Tabla 5:

Tabla 5: resultados del análisis del permeado producido después de la filtración

Número de muestra	Resultados de titulación de laboratorio		Resultados de ICP-OES (mg/L)			
	Dióxido de titanio (g/kg)	Acidez libre (%)	Titanio	Calcio	Aluminio	Magnesio
1-NZ-P112-Ti: Ca = 2,1	33,76	31,54	30379	159	13103	10429
2-ZA-P114-Ti: Al = 2,1	39,15	29,47	37835	478	19492	18099
3-L108-Ti: Al = 0,3	22,53	32,44	18063	110	26012	6287
4-L109-Ti: Ca = 0,2	16,64	31,06	11297	144	5068	4799
5-L110-Ti: Al = 0,3	20,66	32,97	15723	107	24542	5539
6-L111-Ti: Ca = 0,3	24,29	29,07	19852	233	8341	8332

La acidez libre del permeado estaba en un intervalo de 29% a 33%.

La Figura 4a muestra la cantidad de dióxido de titanio medida en el permeado que comprende sulfato de titanilo, medido por el método de valoración. La Figura 4b muestra la cantidad de titanio medida en el permeado como se midió por el método ICP-OES. Se puede ver que las mediciones obtenidas utilizando el método de valoración de laboratorio se correlacionan estrechamente con las mediciones obtenidas utilizando el método ICP-OES. La Figura 5 muestra las mediciones de ICP-OES de titanio, calcio, aluminio y magnesio en el permeado.

Tabla 6- Resultados de ICP-OES que muestran titanio presente en el permeado que comprende sulfato de titanilo (antes de la hidrólisis) y titanio restante en el licor de hidrólisis residual (después de la precipitación de dióxido de titanio y centrifugación/filtración para eliminar el precipitado).

Número de muestra	Titanio en permeado (mg/L)	Titanio en licor de hidrólisis residual (mg/L)	Rendimiento (%)
1-NZ-P112-Ti: Ca = 2,1	30379	1546	95
2-ZA-P114-Ti: Al = 2,1	37835	4199	89
3-L108-Ti: Al = 0,3	18063	1612	91
4-L109-Ti: Ca = 0,2	11297	292	97
5-L110-Ti: Al = 0,3	15723	1022	93
6-L111-Ti: Ca = 0,3	19852	1415	93

Tabla 7 - Resultados de ICP-OES que muestran aluminio y magnesio presentes en el licor de hidrólisis después de la eliminación de dióxido de titanio.

Resultados de ICP-OES (licor de hidrólisis residual) (mg/L)		
Número de muestra	Aluminio	Magnesio
1-NZ-P112-Ti: Ca = 2,1	5069	3126
2-ZA-P114-Ti: Al = 2,1	3167	2821
3-L108-Ti: Al = 0,3	6280	1552
4-L109-Ti: Ca = 0,2	1250	1253
5-L110-Ti: Al = 0,3	5362	1307
6-L111-Ti: Ca = 0,3	2377	2124

Tabla 8 - Acidez libre del licor de reacción en etapas de reacción específicas.

Acidez libre (%)			
Número de muestra	Ácido filtrado	Permeado que comprende sulfato de titanilo	Licor de hidrólisis
1-NZ-P112-Ti: Ca = 2,1	85,53	31,54	10,7
2-ZA-P114-Ti: Al = 2,1	90,85	29,47	9,52
3-L108-Ti: Al = 0,3	85,23	32,44	10,85
4-L109-Ti: Ca = 0,2	86,73	31,06	10,03
5-L110-Ti: Al = 0,3	84,27	32,97	9,52
6-L111-Ti: Ca = 0,3	83,98	29,07	9,34

En el caso de que el sulfato de aluminio se precipite primero y se filtre, hay una pérdida de sulfato de titanilo en esta corriente de material. La Tabla 9 describe las pérdidas en el sulfato de aluminio precipitado debido a la retención del sulfato de titanilo en el sulfato de aluminio a medida que precipita (oclusión).

Tabla 9 - Pérdidas equivalentes de dióxido de titanio al extraer sulfato de aluminio antes de la hidrólisis

	Resultados de titulación de		Cálculos de masa			
Número de muestra	Dióxido de titanio (g/kg)	Acidez libre (%)	Masa de licor (g)	Masa de TiO2 (g)	Pérdida de TiO2 (g)	% de pérdida
7-L112-Ti: Al = 0,3 Licor de lixiviación	16,11	27,81	678	10,92		
8-L112-Ti: Al = 0,3 Licor de precipitación posterior de sulfato de Al	14,01	38,43	533	7,47	3,45	31,6
9-ZA-P114-Ti: Al = 2,1 Licor de lixiviación	39,15	29,47	630	24,66		
10-ZA-P114-Ti: Al = 2,.1 Licor de precipitación posterior de sulfato de Al	29,05	35,22	588	17,08	7,58	30,7

Conclusiones

Los resultados de ICP-OES en la Tabla 5 muestran que cantidades sustanciales de titanio, aluminio y magnesio se disuelven y pasan a través del filtro sustancialmente desprovistas de residuos insolubles y otras impurezas indeseables. El titanio, el aluminio y el magnesio en el permeado están en forma de sales de sulfato y pueden precipitarse por separado de acuerdo con los métodos descritos en este documento.

Las mediciones de acidez libre indican que el permeado que comprende sulfato de titanilo está en un intervalo de 29% a 33%.

La cantidad de calcio en los análisis de ICP-OES es muy baja, lo que indica que el óxido de calcio presente en las muestras originales (véase Figura 2/3 y Tabla 4) se precipita y se elimina como sulfato de calcio durante la etapa de filtración.

Las mediciones de rendimiento que se muestran en la Tabla 6 indican una extracción de sales de titanio de alta eficiencia (89-97% de eficiencia). Las mediciones de rendimiento también indican que los métodos descritos en este documento son efectivos y altamente eficientes para una gama de composiciones de material en partículas y relaciones de componentes (véase Tabla 4 y Figura 2).

La Tabla 7 muestra que hay una cantidad sustancial de aluminio y magnesio presente en el licor después de la hidrólisis y la eliminación de dióxido de titanio. Estos otros componentes (presentes en forma de sales de sulfato) están disponibles para la extracción en etapas de precipitación posteriores del método.

La Tabla 8 muestra que la acidez libre de las muestras de ácido filtrado es muy alta. El permeado que comprende sulfato de titanilo contiene una cantidad reducida de ácido libre y el licor de hidrólisis contiene aproximadamente 10% de acidez libre. Experimentos adicionales llevados a cabo por los inventores indicaron que, si la acidez libre del licor de hidrólisis es superior al 25%, la reacción de hidrólisis es energéticamente desfavorable y no procede o no procede hasta el completamiento. Además, los inventores han descubierto que es preferible que el licor de hidrólisis contenga una acidez libre mayor que aproximadamente 8% para permitir que se produzca una hidrólisis completa del sulfato de titanio.

La Tabla 9 muestra que hay pérdidas significativas de dióxido de titanio equivalente que de otro modo estarían disponibles para la hidrólisis, en el caso de que el sulfato de aluminio se precipite antes de la hidrólisis. Las pérdidas se deben en gran parte a que el sulfato de titanilo se ocluye en los cristales gruesos de sulfato de aluminio que se forman durante la precipitación. Al desarrollar la técnica de hidrolizar el sulfato de titanilo a dióxido de titanio antes de la precipitación del sulfato de aluminio, los inventores han mejorado la viabilidad económica del proceso.

Una comparación de los dos métodos de sulfatación/hidrólisis utilizados muestra que producen resultados comparables. En un contexto comercial, el segundo método (usado para la Muestra 2) generalmente es preferible debido al mayor rendimiento disponible. Además, los inventores contemplan que, en un contexto comercial, la etapa de centrifugación sería reemplazada por una técnica alternativa de separación de mayor rendimiento, como la filtración. Los expertos en la técnica apreciarán que tales técnicas de separación pueden usarse para obtener los productos a los que se hace referencia en el presente documento a partir del licor/permeado que comprende dichos productos.

Ejemplo 4 - recuperación de sulfato de magnesio

Materiales y métodos

Extracción de sulfato de magnesio

1. Se reciben 1000 mL del licor de la reacción de hidrólisis (opcionalmente después de la recuperación del sulfato de aluminio). El licor que comprende sulfato de magnesio y ácido sulfúrico se calienta a una temperatura superior a 180 °C colocándolo en un recipiente calentado y agitado.
2. A medida que el licor alcanza el punto de ebullición a 180 °C, la concentración del ácido en solución alcanzará aproximadamente el 75%.
3. El licor se mantiene a 180 °C durante 60 minutos
4. El sulfato de magnesio en solución precipitará a medida que aumente la concentración de ácido
5. El licor se deja enfriar a temperatura ambiente
6. El licor y el precipitado se filtran en un filtro de vacío con un paño de 46K
7. El retenido se elimina, se seca y se analiza con XRF para determinar la composición
8. El permeado será ácido sulfúrico de alta concentración. Una muestra de esto será analizada para la composición con la técnica ICP-OES o ICP-MS.
9. También se valorará una muestra del permeado para determinar la acidez libre

Ejemplo 5

Este ejemplo describe un método propuesto para lograr una mayor concentración de ácido en un permeado que comprende sulfato de magnesio. Este método deshidrata el licor disminuyendo así el pH. La mayor concentración de ácido sulfúrico produce sulfato de magnesio que precipita del permeado.

Se obtiene un permeado que comprende sulfato de magnesio a partir de un método para recuperar productos de un material en partículas como se describe en el Ejemplo 3. El permeado se pasa a una unidad de ósmosis inversa que comprende al menos una membrana de ósmosis inversa. El permeado se alimenta a la unidad a una presión mayor que la presión en el otro lado de la membrana, por ejemplo 1,5 bar.

El retenido se recoge y se deja sedimentar. La precipitación con sulfato de magnesio ocurre espontáneamente o puede ser asistida por enfriamiento o adición de ácido adicional. El sulfato de magnesio precipitado se recoge por filtración.

REIVINDICACIONES

1. Un método para recuperar dióxido de titanio y sulfato de aluminio a partir de un material en partículas que comprende perovskita, dicho método comprende:
 - a. poner en contacto el material en partículas que comprende perovskita con ácido sulfúrico y calentar para formar una mezcla sulfatada;
 - b. filtrar la mezcla sulfatada para producir una torta del filtro y un primer permeado que comprende ácido sulfúrico;
 - c. poner en contacto la torta del filtro con agua para formar una suspensión sulfatada que comprende sulfato de titanilo;
 - d. filtrar la suspensión sulfatada para producir un permeado que comprende al menos sulfato de titanilo, y un retenido que comprende un residuo insoluble que comprende sulfato de calcio;
 - e. poner en contacto el permeado que comprende al menos sulfato de titanilo con agua para producir un licor de hidrólisis;
 - f. hidrolizar el sulfato de titanilo;
 - g. separar el hidrato de dióxido de titanio del licor de hidrólisis para producir un permeado que comprende sulfato de aluminio, y un retenido que comprende hidrato de dióxido de titanio; y
 - h. precipitar sulfato de aluminio del permeado;en donde la etapa h. puede llevarse a cabo después de la etapa d o después de la etapa g.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el retenido que comprende un residuo insoluble comprende sílice.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde la precipitación de sulfato de aluminio comprende las etapas de:
 - a. enfriar el permeado de la etapa d. o la etapa g. para producir un licor enfriado que comprende sulfato de aluminio precipitado; y
 - b. filtrar el licor enfriado para producir un retenido que comprende sulfato de aluminio precipitado y un permeado.
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material en partículas comprende más de 8% m de dióxido de titanio y más de 10% m de óxido de aluminio.
5. El método de la reivindicación 4, en donde el material en partículas comprende más de 15% m de dióxido de titanio y más de 10% m de óxido de aluminio; y/o el material en partículas comprende una relación de dióxido de titanio a óxido de aluminio ($\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$) de aproximadamente 0,2 a 2,6.
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de precipitación del sulfato de aluminio comprende enfriar el permeado a entre 10 °C y 4 °C.
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una etapa de precipitación del sulfato de magnesio a partir de:
 - a. el permeado producido a partir del licor de hidrólisis; o
 - b. el permeado producido después de la precipitación del sulfato de aluminio.
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material en partículas se selecciona del grupo que consiste en escoria de hierro, escoria de fundición, obtenida de escoria de hierro, obtenida de escoria de fundición, obtenida de un proceso de fabricación de hierro y obtenida de un proceso de fabricación de acero.
9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el método comprende además la etapa de moler la materia prima para formar el material en partículas de la etapa a; opcionalmente en donde el material en partículas tiene un tamaño de partícula entre 10 y 180 μm .
10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material en partículas se pone en contacto con 4-10 veces su cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico.
11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de filtración de la mezcla sulfatada comprende además poner en contacto la mezcla con aire comprimido; opcionalmente en donde la temperatura del aire comprimido es de 10 °C a 85 °C.
12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el permeado que comprende al menos sulfato de titanilo se calienta para eliminar el agua y aumentar la acidez libre.
13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el licor de hidrólisis se pone en contacto con agua que contiene partículas de dióxido de titanio.

14. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa de precipitación del sulfato de aluminio, se lleva a cabo después de la etapa g.
- 5 15. Un sistema para la recuperación de productos a partir de un material en partículas, el sistema comprende:
 - a. un reactor adaptado para recibir y calentar ácido sulfúrico y material en partículas que comprende al menos dióxido de titanio y producir una mezcla sulfatada;
 - b. una primera unidad de filtración adaptada para recibir la mezcla sulfatada y producir un primer permeado que comprende al menos ácido sulfúrico, y una torta del filtro que comprende al menos sulfato de titanilo;
 - 10 c. un reactor adaptado para recibir una solución que comprende sulfato de titanilo y calentar dicha solución para producir un licor de hidrólisis;
 - d. una unidad de separación adaptada para recibir el licor de hidrólisis y separar el hidrato de dióxido de titanio.
 - e. al menos un tanque de precipitación para facilitar la precipitación del sulfato de aluminio; y
 - 15 f. al menos una unidad de filtración adicional para facilitar la separación del sulfato de aluminio precipitado.
16. El método de la reivindicación 1, en donde el método comprende además la etapa de calcinar el hidrato de dióxido de titanio para recuperar dióxido de titanio.

20

Figura 1

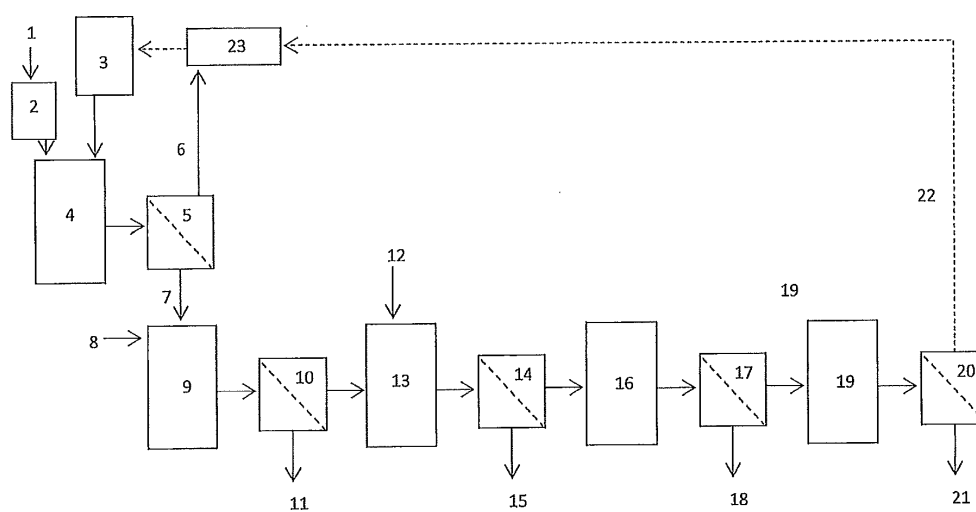


Figura 2

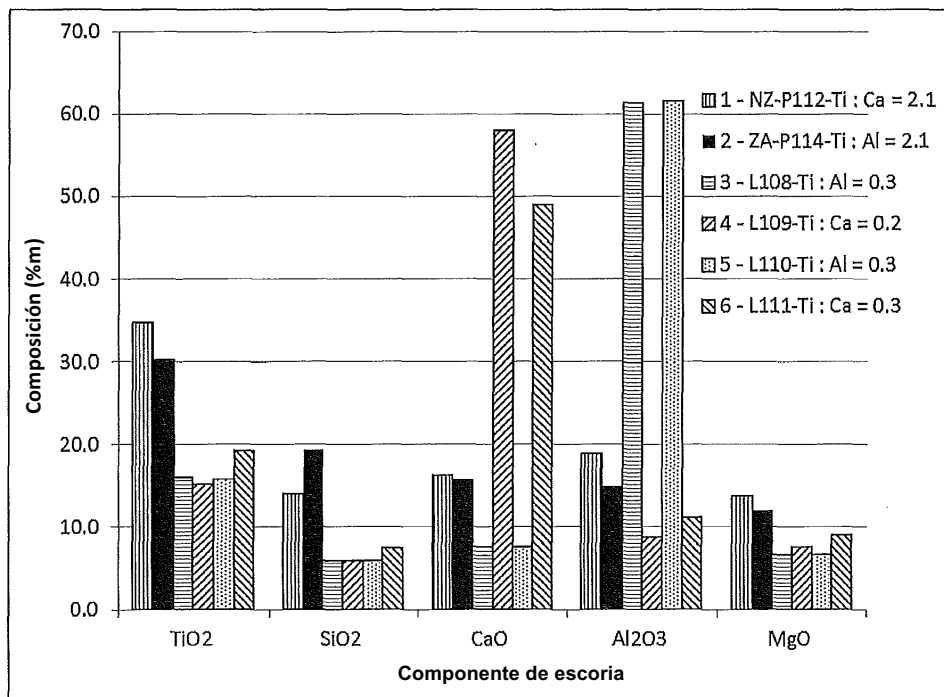


Figura 3

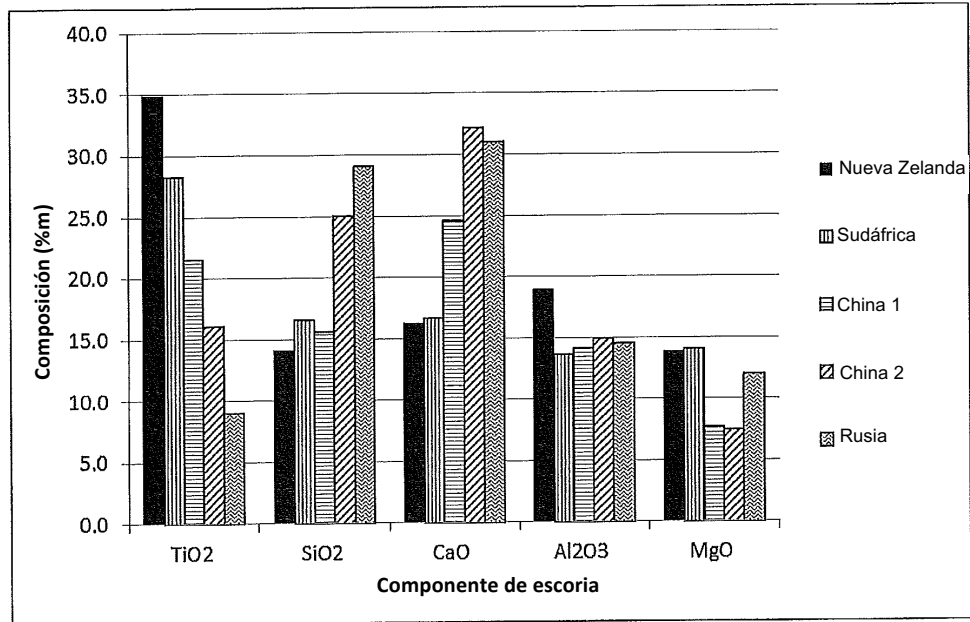


Figura 4a

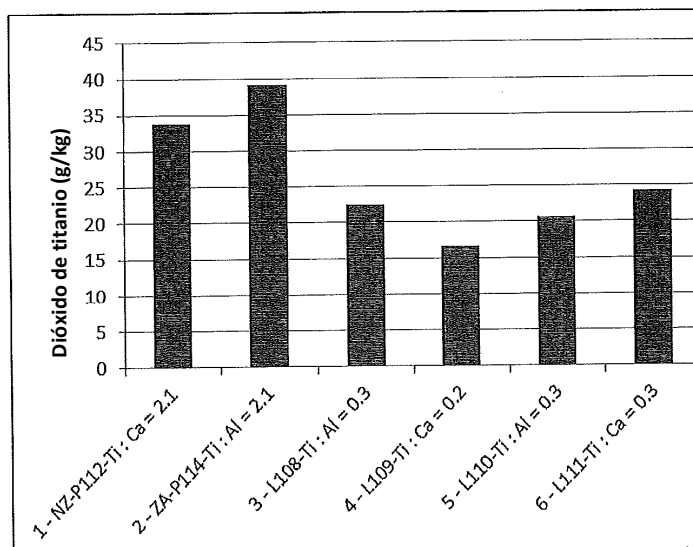


Figura 4b

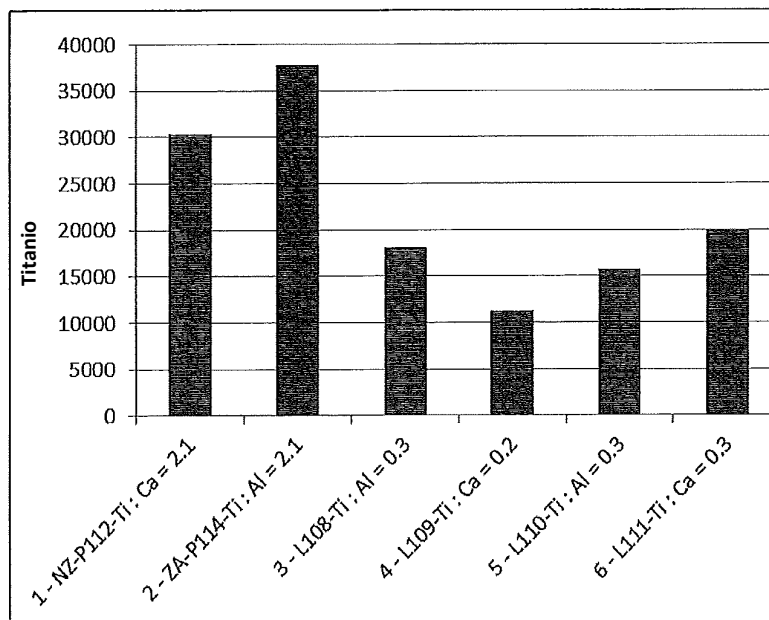


Figura 5

