

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 886 037**

51 Int. Cl.:

C01B 33/20 (2006.01)
C22B 34/14 (2006.01)
C22B 3/08 (2006.01)
C04B 35/16 (2006.01)
C01G 49/14 (2006.01)
C01G 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2016** **PCT/AU2016/050074**
87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2016** **WO16127209**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2016** **E 16748479 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.05.2021** **EP 3256424**

54 Título: **Procedimiento para mejorar el grado y la calidad óptica de zircones**

30 Prioridad:

09.02.2015 AU 2015900398

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.12.2021

73 Titular/es:

ILUKA RESOURCES LIMITED (100.0%)
Level 23 140 St Georges Terrace
Perth, Western Australia 6000, AU

72 Inventor/es:

DUNDAS, PHILLIP JAMES

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 886 037 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para mejorar el grado y la calidad óptica de zircones

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere en general a la mejora del zircón y, en particular, proporciona un procedimiento para mejorar el grado y la calidad óptica de zircones. Es de particular interés la aplicación del procedimiento de la invención a la mejora de zircones químicos de menor calidad a zircones de calidad superior o cerámica.

Antecedentes de la invención

- 10 El zircón se usa en azulejos y cerámicas como opacificante y para añadir blancura, brillo, resistencia química y resistencia al rayado a esmaltes. La presencia de impurezas tales como hierro, titanio, lantánidos y actínidos puede reducir el brillo impartido por el zircón e introducir color en los esmaltes.

La presencia de hierro en los esmaltes puede impartir muchos colores diferentes dependiendo de su forma y otras especies presentes en el esmalte. Se ha informado que el hierro generalmente oscurece y aporta tintes rojos o amarillos.

- 15 El dióxido de titanio se puede usar en esmaltes como opacificante, pero se encuentra que introduce matices de color en los esmaltes. Se ha encontrado que el uso de anatasa introduce un tono azul, mientras que se ha encontrado que el rutilo introduce un ligero tinte amarillo en los esmaltes. El titanio trivalente (Ti^{3+} o Ti_2O_3) es negro y, en consecuencia, cuando está presente, aumentará la absorción de luz de un esmalte, reduciendo su brillo.

- 20 Los elementos lantánidos (tierras raras) son colorantes de vidrio conocidos. Se sabe que el praseodimio, en particular, produce colores de amarillo a verde en esmaltes y un potente color amarillo cuando se combina con circonio (nombre comercial amarillo de praseodimio y circonio). De manera similar, se sabe que el neodimio produce colores de azul a violeta en los esmaltes, el erbio puede producir tonos rosados y el cerio puede añadir tintes rojos. También se sabe que el uranio produce colores fuertes de naranja a rojo en esmaltes en un estado de oxidación +4 y colores de amarillo a verde en vidrios y esmaltes cuando está en un estado de oxidación +6. Para lograr visiblemente estos efectos, se requiere una cantidad sustancial de elemento (es decir, > 1%), sin embargo, incluso a niveles de trazas, es probable que aún afecten a la blancura general de un esmalte.

- Actualmente, el zircón extraído se vende como grado superior o cerámico, es decir, apropiado para el mercado dominante antes descrito en uso como opacificante o de grado químico y, por lo tanto, apropiado para su procesamiento a oxiclورو de circonio, el precursor de la mayoría de los productos químicos de circonio. El solicitante no tiene conocimiento de ningún procedimiento comercialmente practicado para la mejora de zircón de grado químico a zircón de grado superior, pero existen procedimientos conocidos para mejorar la calidad óptica del zircón de grado superior.

- 30 Uno de tales procedimientos es el procedimiento de lixiviación con ácido caliente (HAL). Este procedimiento se describe en el documento EP0670376. El procedimiento HAL implica mezclar zircón con un mínimo de ácido sulfúrico concentrado. El ácido humedece las superficies de las partículas de zircón y cuando se añade una pequeña cantidad de agua genera rápidamente una gran cantidad de calor en la superficie de las partículas debido a la hidratación del ácido sulfúrico. La combinación de ácido sulfúrico y calor hace que el hierro y otras impurezas en la superficie del zircón reaccionen con el ácido. El zircón reaccionado se lava a continuación para retirar cualquier ácido residual y especies sulfatadas tales como hierro y titanio.

- 40 El procedimiento HAL se basa en el calor generado por la reacción entre el agua y el ácido sulfúrico y solo es efectivo para retirar los revestimientos superficiales del zircón. El procedimiento HAL también tiene un tiempo de reacción relativamente corto (aproximadamente 1 hora). El procedimiento HAL no es efectivo para retirar impurezas presentes en formas distintas de los revestimientos. Tales otras formas pueden incluir partículas discretas e impurezas presentes en el grano o estructura del zircón.

Los diferentes proveedores comerciales de zircón practican habitualmente variaciones de este procedimiento.

- 45 Publicación internacional de patente WO 2005/116277 describe un procedimiento para "mejorar un grado inferior de zircón a un grado superior ... apropiado para su uso como opacificante de esmalte". El procedimiento implica calcinar una mezcla de zircón triturado y un mineralizador (por ejemplo, un haluro de metal alcalino o sulfato de amonio) a una temperatura de 600 a 900°C, y a continuación lavar y desmenuzar adicionalmente el producto calcinado. Se consideró que el logro del grado superior apropiado para su uso como opacificante de vidrio implicaba necesariamente la retirada de una proporción de las impurezas de óxido férrico y de titanio.

- 50 Más generalmente, un medio conocido de craqueo o descomposición de minerales refractarios es vía la reacción con ácido sulfúrico concentrado a temperaturas elevadas. Dos ejemplos de esto incluyen el procedimiento de sulfato para producir pigmento de TiO_2 a partir de ilmenita o escorias de titanio, y craqueo con ácido sulfúrico de fosfatos de tierras raras, tal como la monacita. En cada caso, el procedimiento implica descomponer el mineral usando ácido sulfúrico concentrado a temperaturas cercanas a los 150-250°C. Las mezclas resultantes se disuelven a

continuación en agua o ácido diluido para extraer especies valiosas. Este enfoque no es apropiado para el zircón porque el zircón es altamente refractario y no reaccionará en las condiciones anteriores. Además, el requisito es conservar el zircón como producto final, mientras que los procedimientos anteriores implican la descomposición de la materia prima.

- 5 El documento RU2040566 describe el tratamiento de una mezcla de zircón con ácido sulfúrico concentrado para lograr la descomposición completa de minerales de titanio y la purificación de zircón a partir de elementos de tierras raras, titanio y hierro estructuralmente no relacionado con el zircón, mientras que permite que el zircón permanezca en la fase sólida.

- 10 Habría un valor considerable en un procedimiento económico para mejorar el grado y la calidad óptica de los zircons que se podría aplicar para mejorar los zircons de grado químico a zircons de grado superior.

La referencia a cualquier técnica anterior en la memoria descriptiva no es un reconocimiento o sugerencia de que esta técnica anterior forme parte del conocimiento general común en cualquier jurisdicción o que se pueda esperar razonablemente que esta técnica anterior se combine con otras piezas de la técnica anterior por parte de una persona experta en la técnica.

15 Sumario de la invención

- La invención implica el concepto de hornear una mezcla de una alimentación de zircón y ácido sulfúrico concentrado a una temperatura de horneado y durante un tiempo para formar sulfatos lixiviables en agua con impurezas en el zircón, que incluyen por lo menos hierro y titanio. El horneado se realiza a una temperatura en el intervalo de 250°C a 400°C. El procedimiento se diferencia de los procedimientos descritos anteriormente, tal como el Procedimiento del Sulfato, en que el mecanismo no es la descomposición del zircón, sino un medio de purificación por medio de la descomposición parcial de las fases impuras o dañadas. Se cree que a las temperaturas y condiciones propuestas, el zircón dañado por radiación y el zircón con altos niveles de impurezas reaccionarán con el ácido sulfúrico, permitiendo que las impurezas se extraigan del zircón en masa mediante lixiviación con agua.

- 25 Por consiguiente, la invención proporciona un procedimiento para mejorar el grado y la calidad óptica del zircón, que comprende:

hornear una mezcla de una alimentación de zircón y ácido sulfúrico concentrado (preferentemente H_2SO_4 al $> 96\%$ peso/peso) a una temperatura de horneado en el intervalo de 250 a 400°C, y durante un tiempo formar sulfatos lixiviables en agua con impurezas que incluyen por lo menos hierro y titanio;

lixiviar la mezcla horneada para disolver los sulfatos lixiviables; y

- 30 separar el circonio del lixiviado que contiene los sulfatos lixiviados, circonio separado que es por lo tanto de grado y calidad óptica mejorados.

- En una realización, el intervalo de temperatura de horneado es de hasta 350°C. Preferentemente, el intervalo de temperatura es de 270 a 330°C. Se ha encontrado que las temperaturas de horneado dentro de este intervalo dan como resultado una alta eficiencia de retirada de impurezas, particularmente para las impurezas que incluyen Ti, P, Th y Fe de la alimentación de zircón.

- En una realización, el procedimiento incluye adicionalmente preparar la alimentación de zircón para la etapa de horneado por desmenuzamiento para reducir el tamaño de partícula del zircón y así mejorar su reactividad. Aunque se pueden usar varios procedimientos de desmenuzamiento diferentes, se prefiere que la etapa de desmenuzamiento incluya pulverizar o moler el zircón y, más preferentemente, moler el zircón. Se ha descubierto que estas formas de desmenuzamiento dan como resultado zircón de tamaño pequeño y con una distribución estrecha de tamaño de partícula, lo que es ventajoso para el tratamiento.

- En una realización, la alimentación de zircón tiene un valor d_{50} de 50 μm o menos. Preferentemente, la alimentación de zircón tiene un valor d_{50} de 40 μm o menos. Más preferentemente, la alimentación de zircón tiene un valor d_{50} de 20 μm o menos. Lo más preferentemente, el valor d_{50} del zircón es de 10 μm o menos. El grado de trituración requerido dependerá de las especificaciones del producto deseado (tal como el tamaño final de partícula, pureza, etc.). Sin embargo, se apreciará que un mayor grado de trituración tiene un coste elevado.

En una realización, la etapa de lixiviación de la mezcla horneada es efectiva para retirar las especies de sulfato solubles, incluidas las especies de sulfato de elementos de hierro, titanio, lantánidos y actínidos.

En una realización, el lixiviado, usado en la etapa de lixiviación de la mezcla horneada, es agua o un ácido diluido.

- 50 En una realización, el procedimiento incluye además la lixiviación alcalina del zircón separado para reducir la alúmina y la sílice enriquecidas durante la descomposición parcial del zircón.

En una realización, la etapa de lixiviación de la mezcla horneada se realiza a una temperatura por debajo de 50°C para minimizar la formación de geles de sílice y la hidrólisis y reprecipitación de especies de impurezas.

En una realización, la alimentación de ácido sulfúrico y zircón se mezclan para asegurar que los sólidos en la alimentación de zircón estén completamente humedecidos.

En una realización, la relación en masa de ácido sulfúrico a zircón es de 1:9 a 1:2, preferentemente de 1:4 a 1:3.

5 En una realización, el ácido sulfúrico concentrado tiene una concentración del 96% en peso o más. Preferentemente, el ácido sulfúrico concentrado tiene una concentración de por lo menos 98% en peso.

En una realización, el procedimiento es un procedimiento para mejorar el grado y la calidad óptica del zircón de grado químico, y dicho zircón separado es un zircón de grado superior.

En una realización, sustancialmente no hay descomposición de zircón no dañado.

10 Como se usa aquí, excepto cuando el contexto requiera lo contrario, el término "comprende" y las variaciones del término, tales como "que comprende", "comprende" y "comprendido", no pretenden excluir aditivos, componentes, números enteros o etapas adicionales.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación en escala de grises de la escala de color estándar CIELAB.

15 La Figura 2 es un gráfico que muestra el efecto de la temperatura de horneado sobre la extracción de impurezas del zircón.

La Figura 3 es un gráfico que muestra el impacto de la molienda en la extracción de impurezas del zircón.

Descripción detallada de las realizaciones

20 El zircón se puede hornear no triturado o triturado. El ácido reacciona con las impurezas de las superficies de zircón y, en combinación con temperaturas elevadas, también dará como resultado la descomposición parcial de las fases de zircón dañadas e impuras. Se plantea la hipótesis de que esta descomposición parcial es clave para la extracción de impurezas inherentes al zircón, que no son retiradas por otros procedimientos existentes. Se apreciará que si las impurezas son inherentes al zircón y son la fuente de problemas de tinción, entonces la trituración del zircón antes del procedimiento de horneado permitirá que el procedimiento acceda más fácilmente a las impurezas inherentes. Además, se esperaría que la cantidad de trituración tuviera una correlación con el nivel de extracción de las impurezas. Esto podría permitir la posibilidad de producir circones con diferente dE (una medida de la calidad óptica, que se explica con más detalle a continuación) para satisfacer los requisitos del usuario final variando la trituración.

Ventajosamente, la lixiviación es efectiva para retirar especies de sulfato solubles que incluyen elementos de hierro, titanio, lantánidos y actínidos. A continuación, se realiza la separación de sólidos y líquidos y el lavado de sólidos para separar el líquido de lixiviado cargado de impurezas del zircón.

30 El lixiviado preferido para la etapa de lixiviación es agua, pero alternativamente se puede emplear un ácido diluido.

Dependiendo de las impurezas presentes y del grado de zircón requerido, el producto lixiviado se puede someterse a continuación a etapas de pulido que pueden incluir lixiviación alcalina para reducir el aluminio y la sílice (enriquecidos durante la descomposición parcial del zircón). También se puede incorporar la lixiviación con medios ácidos para retirar cualquier impureza residual que pueda haber vuelto a precipitar como productos de hidrólisis durante las etapas de lixiviación con agua y/o alcalina.

La alimentación de zircón a la etapa de horneado es preferentemente de una calidad mineral similar a la que representa un producto de zircón puro. Esto se logra típicamente mediante una combinación de separación por gravedad, magnética y electrostática. Aunque se pueden tolerar impurezas en el procedimiento, los niveles elevados de impurezas pueden requerir ácido adicional y dar como resultado un producto final de menor calidad.

40 La reactividad del zircón y la retirada total de impurezas se pueden mejorar reduciendo el tamaño de partícula del zircón. Esto se puede lograr vía trituración u otros métodos de desmenuzamiento y es compatible con el uso final del zircón como opacificante, ya que normalmente se tritura. Se plantea la hipótesis de que el zircón que contiene niveles elevados de impurezas o daño por radiación se fractura preferentemente durante el desmenuzamiento debido a tensiones internas que se introducen en la red cristalina, es decir, sustitución o daño de elementos traza.

45 En consecuencia, el desmenuzamiento expone impurezas así como incrementa el área superficial del zircón, incrementando consecuentemente la reactividad.

También se observa que cuanto mayor sea el grado de desmenuzamiento aplicado (es decir, cuanto menor sea el tamaño de partícula), mayor será la cantidad de zircón (ZrO_2) disuelto también en el procedimiento. En consecuencia, habrá un término medio entre la retirada de impurezas y la pérdida de zircón. Cuando el zircón se disuelve, esto reduce el contenido total de ZrO_2 del zircón. El desmenuzamiento excesivo también puede causar dificultades aguas abajo con respecto a la mezcla de ácido y zircón y a la separación sólido/líquido después de las etapas de lixiviación con agua y pulido del producto. En consecuencia, a veces es preferible tratar el zircón tal como

está en lugar de activarlo mediante desmenuzamiento. También se debe tener en cuenta que el uso de zircón en aplicaciones de cerámica (esmalte) implica la trituración del zircón hasta obtener una harina, por lo que vender un producto premolido no será un problema en términos del uso final del zircón.

5 El zircón se mezcla preferentemente con ácido sulfúrico concentrado (preferentemente H_2SO_4 al $> 96\%$ peso/peso) en una relación en masa de ácido:zircón de 1:9 a 1:2 (más preferentemente de 1:4 a 1:3). El factor limitante para la adición de ácido sulfúrico es la humectabilidad de los sólidos. El ácido y el zircón se mezclan preferentemente a fondo para asegurar que los sólidos estén completamente humedecidos. No humedecer completamente el zircón con ácido puede dar como resultado una menor extracción de impurezas. La mala humectación de los sólidos se puede deber a una adición insuficiente de ácido o a una mala mezcla del ácido y el zircón.

10 La adición de un exceso de ácido puede ayudar a humedecer el zircón, pero da como resultado costes de procedimiento más altos y puede causar problemas con la separación de sólidos y líquidos más aguas abajo debido a la posible formación de geles de sílice.

15 La mezcla de ácido/zircón se hornea preferentemente a temperaturas en el intervalo de 250-400°C (más preferentemente 250-350°C) durante 2 a 6 horas, dependiendo de las características del zircón y de la temperatura de horneado. En general, la temperatura de horneado y el tiempo de reacción también se pueden adaptar al dE deseado del producto final. Las temperaturas más altas mejorarán la cinética de reacción, reduciendo el tiempo de reacción requerido; sin embargo, a medida que aumenta la temperatura, la velocidad de descomposición del sulfato también aumenta, lo que puede dar como resultado una menor extracción, formación de productos de descomposición insolubles y reducción de la eficiencia del ácido (debido a la descomposición del ácido). Se prefieren temperaturas más bajas, sin embargo, se encuentra que la reacción con el ácido sulfúrico está térmicamente controlada y por debajo de una temperatura crítica (que puede variar dependiendo de las características del zircón) se observa que la eficiencia de extracción disminuye rápidamente.

25 Se plantea la hipótesis de que este efecto de la temperatura se debe a la descomposición parcial del zircón. A temperaturas más bajas, el zircón es altamente refractario y no reacciona; sin embargo, a medida que aumenta la temperatura, se produce una descomposición parcial del zircón y se observa una mayor retirada de impurezas junto con la pérdida de circonio del producto de zircón.

30 Es preferible la mezcla durante el horneado, ya que esto limita el grado hasta el que la mezcla de reacción se puede sinterizar, formando grumos duros que tardan en descomponerse durante la lixiviación con agua. La mezcla durante el horneado también asegura la mejor probabilidad de máxima extracción de impurezas por medio de una mejor interacción del ácido y el zircón.

Preferentemente, el producto horneado se deja enfriar antes de lixiviar con exceso de agua o ácido diluido. La etapa de lixiviación puede disolver sulfatos solubles que incluyen especies de hierro, titanio, lantánidos y actínidos. El zircón que ha reaccionado también puede entrar en la disolución.

35 Durante la lixiviación, preferentemente una lixiviación con agua, se prefiere controlar la temperatura para que esté por debajo de 50°C para minimizar la formación de geles de sílice y la hidrólisis y reprecipitación de especies tales como el titanio y el torio que afectarán a la calidad del producto final. El zirconio disuelto también se puede hidrolizar y volver a precipitar, sin embargo, esto no afectará negativamente a la calidad del producto.

40 El líquido de lixiviación o lixiviante contiene las impurezas extraídas del zircón, incluyendo hierro, titanio, lantánidos, actínidos y cualquier circonio que pueda haber reaccionado. Debido a las condiciones de procedimiento altamente ácidas, algo de sílice puede formar geles. Estos geles pueden dificultar mucho la filtración. Se llevan a cabo múltiples etapas de lavado y decantación antes de la filtración, para mejorar la filtrabilidad de los sólidos.

En la práctica, se puede usar un clasificador de corriente ascendente o un dispositivo de elutriación similar para lavar los sólidos y retirar geles de sílice, coloides y material ultrafino antes de la filtración.

45 Para material no triturado libre de geles de sílice, se ha encontrado que la filtración al vacío es exitosa para la separación sólido/líquido, sin embargo, para material con una gran cantidad de finos ($<10\ \mu\text{m}$), la filtración a presión o decantación en contracorriente seguida de filtración o centrifugación sería recomendada.

50 Dependiendo de las impurezas presentes y del grado de zircón requerido, incluido el dE requerido, el producto lavado se puede pulir a continuación vía etapas de lixiviación alcalina y/o ácida. El propósito de la lixiviación alcalina es retirar los silicatos y aluminosilicatos residuales que puedan estar presentes. La etapa de lixiviación alcalina también puede convertir algunas impurezas en óxidos o hidratos, que a continuación son más susceptibles de una segunda lixiviación ácida. Se desea una etapa de lixiviación ácida para disolver las especies que pueden haber vuelto a precipitar durante la lixiviación con agua y, si están presentes, las etapas de lixiviación alcalina. También se pueden usar ácidos no basados en azufre para retirar especies de sulfato que de otro modo serían insolubles formadas en la etapa de horneado y también pueden retirar potencialmente especies que no son solubles en ácido sulfúrico tales como el radio.

El lixiviante de lixiviación alcalina puede incluir, entre otros, uno o más hidróxidos y/o carbonatos de metales

alcalinos y/o alcalinotérreos (por ejemplo, NaOH, Na₂CO₃, KOH, Mg(OH)₂ y MgCO₃). Se requieren temperaturas superiores a 80°C para lograr velocidades y extensiones razonables de reacción con silicatos y aluminosilicatos. Los tiempos de reacción pueden variar según el tipo específico y los niveles de impurezas, así como el tipo de lixiviante, la concentración y la temperatura de reacción, pero normalmente deben estar en el intervalo de 1 a 4 horas.

- 5 La lixiviación ácida, ya sea la lixiviación inicial o una lixiviación adicional después de una lixiviación en agua inicial, puede usar ácidos orgánicos o minerales que incluyen, pero no se limitan a, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido acético o ácido oxálico. La temperatura del sistema de lixiviación ácida depende del tipo de impurezas que se retirarán y del tipo de ácido usado, por ejemplo, se puede usar clorhídrico diluido a temperatura ambiente para retirar el hierro y el calcio residuales del zircón, sin embargo, una disolución ácida caliente puede proporcionar una cinética superior. Los tiempos de reacción pueden variar según el tipo específico y los niveles de impurezas, así como el tipo de lixiviante, la concentración y la temperatura de reacción, pero normalmente estarán en el intervalo de 1 a 4 horas.

Después de pulir, el zircón generalmente se somete a un lavado final para retirar las impurezas y el lixiviante antes de ser filtrado y secado para producir el producto de zircón mejorado.

- 15 Se entenderá que la invención descrita y definida en esta memoria descriptiva se extiende a todas las combinaciones alternativas de dos o más de las características individuales mencionadas o evidentes a partir del texto o los dibujos. Todas estas diferentes combinaciones constituyen varios aspectos alternativos de la invención.

Ejemplos

- 20 Para comparar y describir el color de manera significativa y reproducible, la escala de color estándar CIELAB se usa en todo el mundo. Como se muestra en la Figura 1 en forma de cubo, el eje L va de arriba a abajo. El valor máximo de L es 100, que representa el blanco perfecto, mientras que el valor mínimo de L es 0, que representa el negro. Los ejes a y b no tienen unidades numéricas. El a positivo es rojo, el a negativo es verde; el b positivo es amarillo, el b negativo es azul.

- 25 La escala de colores CIELAB también se puede usar para expresar las diferencias de color entre objetos. ΔL , Δa y Δb indican la diferencia a lo largo de cada eje. La diferencia de color total a menudo se expresa como dE o ΔE . ΔE por sí solo no es una indicación de calidad.

La Tabla 1 compara dos azulejos blancos para determinar la diferencia de color o ΔE .

Tabla 1: Datos CIELAB de azulejos blancos

	Azulejo A	Azulejo B		Azulejo A - Azulejo B
L	93.00	92.70	ΔL	0.30
a	0.20	0.21	Δa	-0.01
b	3.10	3.33	Δb	-0.23

- 30 La comparación del azulejo A con el azulejo B muestra que el azulejo A es más claro (ΔL positivo) y menos amarillo (Δb negativo). El ΔE se calcula mediante la fórmula:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

$$\Delta E = \sqrt{(0.30^2) + (-0.01^2) + (-0.23^2)} = 0.38$$

- 35 La diferencia, o ΔE (o dE), entre los dos azulejos es 0.38. En la mayoría de los casos, pero no en todos, el ojo humano tendrá dificultades para diferenciar entre colores similares que tengan un ΔE de <0.5.

Para aplicar el concepto de a la calidad óptica del zircón, se produce un esmalte y se compara con el producido usando un estándar de zircón (tal como el Zircosil disponible comercialmente). Por lo tanto, se puede ver cómo la presencia de impurezas tales como hierro, titanio y lantánidos puede afectar a la calidad óptica percibida (dE) de un esmalte de azulejo, al introducir tintes coloreados y disminuir su brillo.

40 Ejemplo 1:

Una muestra de zircón con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 50 micrómetros, se horneó con H₂SO₄ al 98% a una relación en masa de ácido:zircón de 1:3 durante 3 horas a aproximadamente 300°C. Los sólidos resultantes se lixiviaron con agua a temperatura ambiente durante 3 horas a una relación en masa de sólidos:líquido de 1:9.

- 45 Los sólidos resultantes se filtraron y lavaron antes de lixiviar con 1 mol/l de HCl y 5% de MgCl₂ a 80°C durante 1 hora.

La mezcla se filtró y los sólidos se lavaron con una relación en masa de agua:sólidos de 2:1. El rendimiento en masa de zircón seco fue del 95%, con los ensayos de alimentación y productos proporcionados en la siguiente tabla. El valor dE de la alimentación y del producto en comparación con un zircón premium Eneabba fue de 1.2 y 0.34 respectivamente.

5 Tabla 2: comparación entre composiciones de zircón en bruto y tratado

Ensayo	TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	(Zr+Hf)O ₂ %	P ₂ O ₅ %	Al ₂ O ₃ %	Cr ₂ O ₃ %	CeO ₂ %	La ₂ O ₃ %	Y ₂ O ₃ %
Alimentación	0.10	0.198	31.8	65.5	0.25	0.15	0.010	<0.01	<0.001	0.330
Producto	0.01	0.014	33.2	65.2	0.16	0.05	0.007	<0.01	<0.001	0.239

10 En la Tabla 2 anterior (así como en las Tablas 3, 4, 5 y 7 a continuación), las proporciones son en % en peso y el ensayo da el zircón en forma de (Zr+Hf)O₂. La fracción en peso se da de esta forma ya que Zr y Hf son químicamente similares y, para todos los efectos, en la mayoría de los usos finales de zircón, el Hf se puede considerar equivalente al Zr. El Hf está presente en concentraciones muy bajas en la alimentación de zircón (típicamente del orden del 1% en peso o menos cuando se calcula como HfO₂).

Ejemplo 2:

15 Una muestra de zircón con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 50 micrómetros, se dividió en dos y la mitad de la muestra se trituró hasta un d50 de aproximadamente 10 micrómetros. A continuación, ambas muestras se hornearon con H₂SO₄ al 98% a una relación en masa de ácido:zircón de 1:3 durante 3 horas a aproximadamente 300°C. Los sólidos resultantes se lixiviaron con agua a temperatura ambiente durante 3 horas a una relación en masa sólidos:líquido de 1:9.

20 La mezcla se filtró y los sólidos se lavaron con una relación en masa de agua:sólidos de 2:1. El rendimiento en masa de zircón seco fue del 95% y 86% para el zircón no triturado y triturado, respectivamente. Los ensayos de alimentación y productos se proporcionan en la siguiente tabla. No se tomaron medidas de CIELAB en estas muestras.

Tabla 3: comparación entre las composiciones de zircón en bruto y tratado (triturado y no triturado)

Ensayo	TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	(Zr+Hf)O ₂ %	P ₂ O ₅ %	Al ₂ O ₃ %	Cr ₂ O ₃ %	CeO ₂ %	La ₂ O ₃ %	Y ₂ O ₃ %
Alimentación	0.10	0.198	31.8	65.5	0.25	0.15	0.010	<0.01	<0.001	0.330
No triturado	0.04	0.024	32.7	65.3	0.17	0.07	0.011	<0.01	<0.001	0.250
Triturado	0.01	0.008	34.1	63.9	0.17	0.03	<0.001	<0.01	<0.001	0.228

Ejemplo 3:

25 Se trituró una muestra de zircón con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 110 micrómetros hasta un d50 de aproximadamente 50 micrómetros. A continuación, se horneó el zircón con H₂SO₄ al 98% a una relación en masa de ácido:zircón de 1:3 durante 3 horas a aproximadamente 300°C. Los sólidos resultantes se lixiviaron con agua a temperatura ambiente durante 3 horas a una relación en masa de sólidos:líquido de 1:9.

30 Tres de las muestras se sometieron a subsecuentes etapas de pulido. La primera muestra se lixivió con 1 mol/l de hidróxido de sodio a 80°C durante 1 h. La segunda muestra se lixivió con 1 mol/l de HCl a 80°C durante 1 hora. La muestra final se lixivió con 1 mol/l de NaOH y 10% peso/peso de Na₂CO₃ a 80°C durante 1 h, la mezcla se filtró y se lavó antes de lixiviar con 1 mol/l de HCl a 80°C durante 1 h.

35 Las mezclas finales se filtraron y lavaron con una relación en masa de agua:sólidos de 2:1. El rendimiento en masa de zircón seco para cada una de las muestras fue de aproximadamente el 80%, con los ensayos de alimentación y productos proporcionados en la siguiente tabla. No se tomaron medidas de CIELAB en estas muestras.

Tabla 4: comparación entre las composiciones de zircón en bruto y tratado (sometidas a diferentes etapas de pulido)

Muestra	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	(Zr+Hf)O ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CeO ₂	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Alimentación	0.83	0.37	31.3	63.4	0.35	1.95	<0.01	0.01	0.38
horneado	0.24	0.10	32.1	63.9	0.12	0.92	<0.01	<0.001	0.17
Horneado + NaOH	0.27	0.11	31.7	64.8	0.12	0.95	<0.01	<0.001	0.17
Horneado + HCl	0.21	0.09	32.9	64.0	0.12	0.96	<0.01	<0.001	0.18
Horneado + NaOH/Na ₂ CO ₃ + HCl	0.20	0.09	32.1	65.8	0.11	0.88	<0.01	<0.001	0.17

Ejemplo 4:

5 Una muestra de zircón con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 60 micrómetros, se horneó con H₂SO₄ al 98% a una relación de masa de ácido:zircón de 1:3 durante 2 horas a aproximadamente 300°C. Los sólidos resultantes se lixiviaron con agua a temperatura ambiente durante 3 horas a una relación en masa de sólidos:líquido de 1:9.

10 La mezcla se filtró y los sólidos se lavaron con una relación de masa de agua:sólidos de 2:1. El rendimiento en masa de zircón seco fue del 96%, con los ensayos de alimentación y productos proporcionados en la siguiente tabla. No se tomaron medidas de CIELAB en estas muestras.

Tabla 5: comparación entre las composiciones de zircón en bruto y tratado

Muestra	TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	(Zr+Hf)O ₂ %	P ₂ O ₅ %	Al ₂ O ₃ %	V ₂ O ₆ %	CeO ₂ %	La ₂ O ₃ %	Y ₂ O ₃ %
Alimentación	0.06	0.12	32.3	66.2	0.14	0.28	<0.01	<0.01	0.01	0.17
Producto	0.01	0.02	33.0	65.7	0.09	0.19	<0.001	<0.01	<0.001	0.16

Ejemplo 5

15 Se evaluó el impacto de la temperatura de horneado sobre la calidad resultante del zircón. Se trituraron muestras de zircón con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 60 micrómetros hasta un d₅₀ de aproximadamente 10 micrómetros. El zircón se horneó a continuación con H₂SO₄ al 98% a una relación de masa de ácido:zircón de 1:4 durante 2 horas a temperaturas de 200°C, 250°C, 300°C, 320°C, 350°C y 370°C. Los sólidos resultantes se lixiviaron con agua durante 3 horas a una relación de masa sólidos:líquido de 1:9.

20 La Figura 2 muestra el efecto de diferentes temperaturas de horneado en la mejora del zircón. En términos generales, aumentar la temperatura de horneado de 200°C mejora la extracción de impurezas del zircón. En particular, hay un aumento significativo en la retirada de Ti, una mejora moderada en la retirada de P y pequeñas mejoras en la retirada de Th y Fe a temperaturas de horneado de 200°C y superiores. Como se puede ver en la Figura 2, la reducción en Ti, P, Th y Fe se eleva a una temperatura de horneado de alrededor de 300°C. Por debajo de 200°C, la eficiencia de extracción de las impurezas, tales como Ti, P y Fe, en la alimentación de zircón cae lo suficiente como para que el procedimiento no sea comercialmente efectivo.

25 A temperaturas de horneado de 300°C o superiores, en particular por encima de 320°C, la retirada de Fe del zircón disminuye. También hay una pequeña disminución en la eficiencia de retirada de Th a temperaturas de 350°C y superiores. Los inventores creen que la disminución en la eficiencia de retirada de estas impurezas se debe a que la temperatura se eleva significativamente por encima del punto de ebullición del ácido sulfúrico (es decir, 337°C). Por lo tanto, en algunas realizaciones el intervalo de temperatura de horneado es preferentemente hasta 337°C. A pesar de esta reducción en la eficiencia de retirada de Fe y Th, existe un aumento continuo en la eficiencia de retirada de varias otras impurezas, tales como Ti, P y U, que se proyecta hasta una temperatura de horneado de 400°C.

30 Si bien hay una disminución notable en la eficiencia de retirada de Fe a temperaturas de hasta 400°C, esto se compensa con el aumento en la eficiencia de retirada de Ti, P y U. Sin desear estar ligados a la teoría, los inventores son de la opinión de que a temperaturas superiores a 400°C, la eficiencia global de retirada de impurezas disminuirá debido a la descomposición del ácido sulfúrico y/o la descomposición de especies de sulfato a formas menos solubles en agua.

35 De este modo, el procedimiento de horneado no debe exceder de una temperatura máxima de 400°C para asegurar una retirada satisfactoria de impurezas.

Ejemplo 6

Se evaluó el impacto de los procedimientos de desmenuzamiento aguas arriba en el grado resultante del zircón. Las muestras de zircón sometidas a diferentes procedimientos de desmenuzamiento se hornearon con H_2SO_4 al 98% a una relación en masa de ácido:zircón de 1:4 durante 2 horas a una temperatura de 300°C. Los sólidos resultantes se lixiviaron con agua durante 3 horas a una relación en masa de sólidos:líquido de 1:1.

Las distribuciones de tamaño de partícula para las muestras de zircón pulverizado y molido se proporcionan a continuación.

Tabla 6: distribuciones de tamaño de partícula para zircón pulverizado y molido

Muestra	d50	d10	d90	$\frac{(d90 - d10)}{d50}$	$\frac{(d90 + d10)}{2 \times d50}$
No molida	53	32	70	0.72	0.96
Pulverizada	8.5	1.0	27.5	3.12	1.68
Molida	10.2	1.8	25.7	2.33	1.34

La Figura 3 muestra que el desmenuzamiento de la alimentación de zircón antes del procedimiento de horneado mejora la extracción de impurezas clave. En términos generales, se cree que esta mejora se debe a la exposición de fases de circonio ricas en impurezas a la interfase de reacción ácida. La mejora relativa en la eficiencia de extracción de las alimentaciones de zircón desmenuzado (por ejemplo, las muestras pulverizadas y molidas) sobre la muestra no molida se debe al tamaño medio de partícula más pequeño de esa alimentación de zircón.

Curiosamente, aunque la muestra pulverizada tiene un valor d50 más bajo que la muestra molida, la muestra molida exhibe una extracción mejorada de Fe, Al y Ti. Esto se debe al valor d90 más alto de la alimentación pulverizada en comparación con la alimentación molida. Un valor d90 más alto indica la presencia de material más grueso. Es más difícil extraer impurezas de este material más grueso y no liberado.

Dado lo anterior, la mejora relativa entre la pulverización y molienda de las muestras, radica en la distribución de tamaño de partícula (PSD). Se descubrió que la pulverización de muestras daba como resultado una PSD más amplia que da como resultado partículas de zircón impuro más gruesas y pobremente liberadas, mientras que el molino de atrición proporciona una distribución de tamaño de partícula más estrecha, lo que garantiza una mejor liberación y una mayor área de superficie de reacción de las fases de zircón impuro. Esto tiene un impacto más notable en la extracción de TiO_2 y Fe_2O_3 en el producto de zircón. Esto se ilustra en la Tabla 6 anterior, que incluye dos relaciones de distribución de tamaño de partícula comparativas (véanse las dos últimas columnas) para caracterizar la estrechez relativa de la distribución de tamaño de partícula. Para cada caso, cuanto menor sea el valor de la relación de distribución del tamaño de partícula, más estrecha será la distribución del tamaño de partícula.

Ejemplo 7:

Se molieron por desgaste muestras de dos zircones hasta un tamaño medio de partícula de 1.5 micrómetros. A continuación, se horneó el zircón con H_2SO_4 al 98% a una relación de masa de ácido:zircón de 1:2 durante 2 horas a aproximadamente 300°C. Los sólidos resultantes se lixiviaron con agua a temperatura ambiente durante 3 horas a una relación en masa de sólidos:líquido de 1:1.

Ambas muestras se dividieron en tres fracciones. Las primeras submuestras se enviaron para su análisis. Las segundas submuestras se lixiviaron con 1 mol/l de hidróxido de sodio a 80°C durante 1 h. Las terceras submuestras se lixiviaron con 1 mol/l de hidróxido de sodio a 80°C durante 1 h, se lavaron y a continuación se lixiviaron con 1 mol/l de HCl a 80°C durante 1 h.

Las mezclas finales se filtraron y lavaron con una relación en masa de agua:sólidos de 2:1. No se tomaron medidas de CIELAB en estas muestras.

Tabla 7: comparación entre las composiciones de zircón en bruto y tratado (sometidas a diferentes etapas de pulido)

Muestra	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	(Zr+Hf)O ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SO ₃	Th	U
	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm
Zircón 1									
Alimentación	0.86	0.40	31.7	61.9	0.33	2.21	0.10	589	432
Horneado ácido	0.12	0.07	38.0	57.2	0.20	0.35	2.14	176	280
Horneado ácido + lixiviación cáustica	0.14	0.08	33.3	63.5	0.11	0.37	0.24	193	297
Horneado ácido + lixiviación cáustica + lixiviación de HCl	0.10	0.06	33.5	64.3	0.12	0.21	0.24	176	314
Zircón 2									
Alimentación	0.73	0.26	32.1	65.73	0.27	0.17	<0.01	352	475
Horneado ácido	0.08	0.00	37.0	60.32	0.19	0.02	0.85	132	339
Horneado ácido + lixiviación cáustica	0.10	0.01	32.7	65.55	0.15	0.05	0.14	158	382
Horneado ácido + lixiviación cáustica + lixiviación de HCl	0.05	0.01	32.8	65.74	0.16	0.03	0.14	141	382

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para mejorar el grado y la calidad óptica del zircón, que comprende:
hornear una mezcla de una alimentación de zircón y ácido sulfúrico concentrado a una temperatura de horneado en el intervalo de 250°C a 400°C, y durante un tiempo para formar sulfatos lixiviables en agua con impurezas que incluyen por lo menos hierro y titanio;
lixiviar la mezcla horneada para disolver los sulfatos lixiviables; y
separar el zircón del lixiviado que contiene los sulfatos lixiviables, zircón separado que es por ello de grado y calidad óptica mejorados.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el intervalo de temperatura de horneado es hasta 350°C.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el intervalo de temperatura de horneado es de 270°C a 330°C.
4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye preparar la alimentación de zircón para la etapa de horneado mediante desmenuzamiento.
5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la alimentación de zircón tiene un valor d50 de 50 µm o menos.
6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los sulfatos lixiviables incluyen una o más especies de sulfato de elementos de hierro, titanio, lantánidos y actínidos.
7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el lixiviado, usado en la etapa de lixiviación de la mezcla horneada, es agua o un ácido diluido.
8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye además la lixiviación alcalina del zircón separado.
9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de lixiviación de la mezcla horneada se lleva a cabo a una temperatura por debajo de 50°C.
10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación en masa de ácido sulfúrico a zircón es de 1:9 a 1:2.
11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido sulfúrico concentrado tiene una concentración del 96% en peso o más.

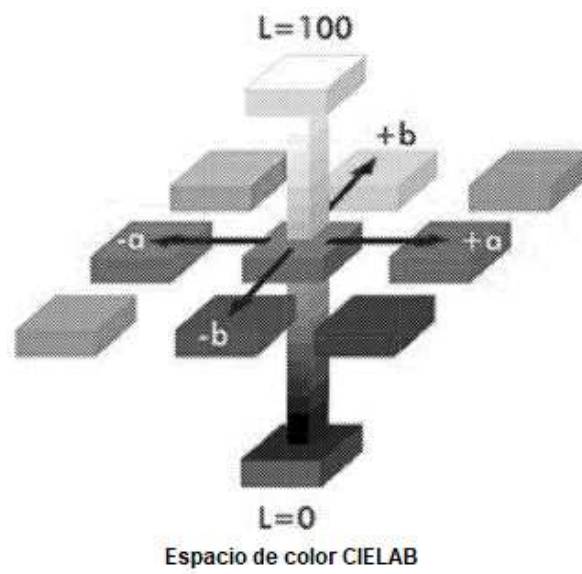


Figura 1

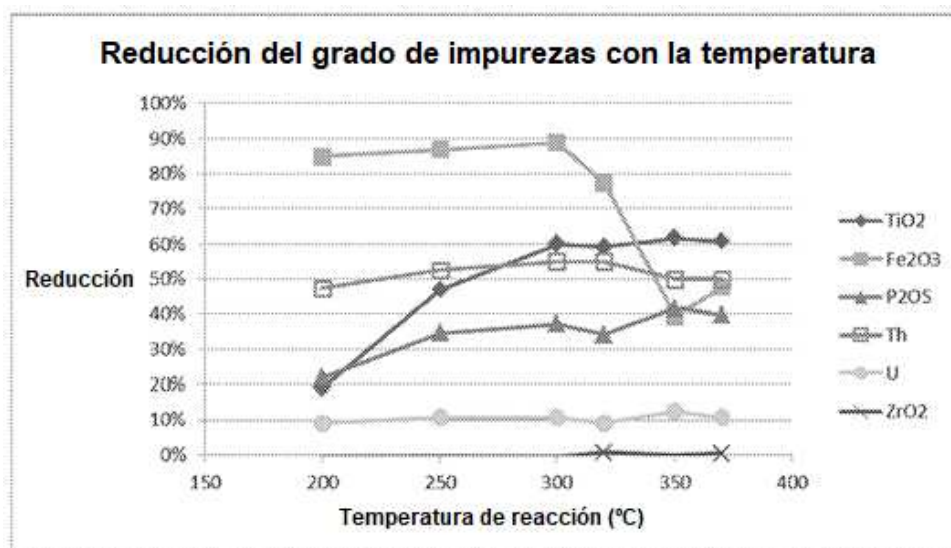


Figura 2

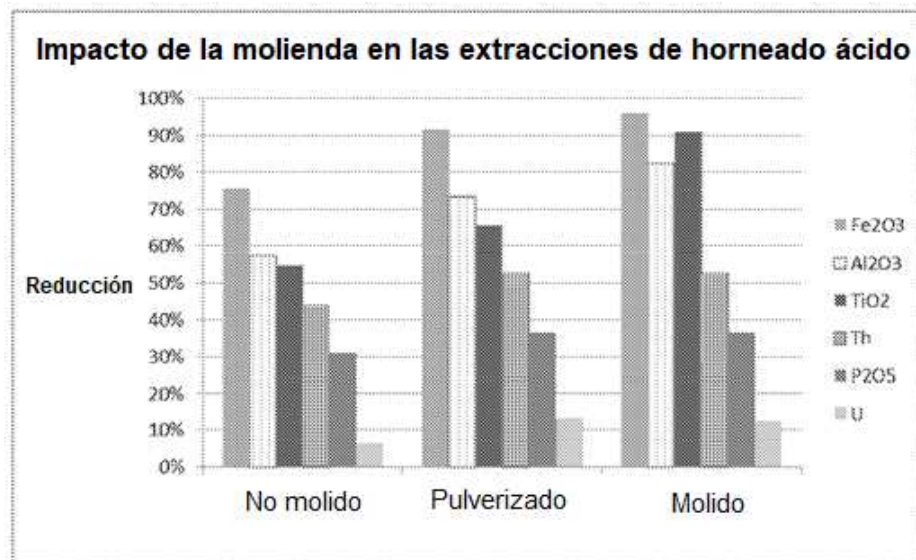


Figura 3