



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 296 907**

51 Int. Cl.:
C01G 23/053 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02711865 .2**

86 Fecha de presentación : **13.02.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1360147**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **12.11.2003**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de dióxido de titanio de residuos de digestión de un procedimiento del sulfato.**

30 Prioridad: **13.02.2001 DE 101 06 539**

73 Titular/es: **Tronox Pigments International GmbH
Talacker 29
8001 Zürich, CH**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2008

72 Inventor/es: **Auer, Gerhard;
Vincentz, Georg;
Julius, Udo;
Laubach, Benno;
Baumann, Frank;
Kremer, Alfred;
Schuy, Werner y
Rössler, Helmut**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2008

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

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 la obtención de dióxido de titanio de residuos de digestión de un procedimiento del sulfato.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de dióxido de titanio de residuos de digestión, que se obtienen como residuo del procedimiento del sulfato convencional para la producción de dióxido de titanio.

10 Como se describe en Industrial Inorganic Pigments (editor G. Buxbaum, Wiley-VCH, Weinheim, 2ª edición 1998, páginas 51 a 53) o en Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 15 (1979), en el procedimiento del sulfato convencional para la producción de dióxido de titanio se muele en primer lugar el mineral que contiene titanio, por ejemplo, ilmenita o escorias de titanio, y luego se mezcla con ácido sulfúrico. La reacción de digestión se puede realizar a este respecto de dos formas distintas: bien se mezcla el mineral que contiene titanio (ilmenita o escorias de titanio) con un ácido sulfúrico de una concentración de aproximadamente 65 a 80% en peso y se inicia la reacción de digestión mediante adición de ácido sulfúrico fumante (óleum) y el calor de reacción ahí implicado, o bien se mezcla el mineral que contiene titanio con un ácido sulfúrico de una concentración de aproximadamente 86 a 96% en peso y se inicia la reacción de digestión mediante adición de agua o ácido sulfúrico diluido y el calor de reacción ahí implicado.

20 Antes del inicio de la reacción de digestión con ácido sulfúrico fumante o bien con agua se calienta la mezcla por lo general a una temperatura de aproximadamente 50°C a 80°C. Tras la adición de óleum o agua y la reacción exotérmica iniciada a partir de esta la temperatura de la mezcla aumenta rápidamente hasta aproximadamente 180 a 200°C.

25 Durante la maduración subsiguiente de la mezcla de reacción la temperatura cae lentamente hasta aproximadamente 150°C. Después de esto la mezcla de reacción se disuelve en forma de una torta de digestión sólida en ácido sulfúrico diluido y/o agua y se separan los sólidos que quedan mediante sedimentación y/o filtración. El líquido filtrado, la denominada solución negra, se procesa posteriormente para la obtención de dióxido de titanio.

30 Debido a que los sólidos separados, es decir, el residuo de digestión, contienen normalmente aproximadamente aún de 40 a 60% en peso de dióxido de titanio (referido a los sólidos totales), se han propuesto distintas técnicas para obtener dióxido de titanio adicional del residuo de digestión y reducir la cantidad de material que se debe usar para otro fin o desechar.

35 De este modo el documento DE 2951749 describe un procedimiento para la nueva digestión del residuo de digestión obtenido en la producción de dióxido de titanio. A este respecto se añade el residuo de digestión obtenido de forma convencional a una mezcla de escorias y ácido sulfúrico concentrado, con lo que se desencadena una reacción exotérmica. A continuación se procesa el producto de reacción de forma convencional. La ventaja de este procedimiento es que se trabaja de forma autotérmica. Sin embargo como problemática en este procedimiento se ha puesto de manifiesto la manipulación de los productos: la dosificación de la torta de filtro de residuo de digestión sólida en la mezcla de reacción y una homogenización suficiente de la masa de reacción se puede realizar durante la reacción que se inicia de inmediato sólo con elevado esfuerzo y esencialmente más difícilmente que la dosificación de un líquido a un reactante sólido o que contiene sólidos con homogenización simultánea de la mezcla. Además la forma de proceder también está relacionada con un peligro considerable debido a centros de reacción locales como consecuencia de mezclas deficientes. Finalmente la adición de una torta de filtro a una mezcla de reacción líquida al contrario que para la adición convencional de un líquido a una mezcla de reacción líquida exige una tecnología de procesos en primer lugar adicional y en segundo lugar más laboriosa. Estas desventajas han impedido que el procedimiento de acuerdo con el documento DE 2951749 se haya aplicado a escala industrial.

50 Por tanto partiendo de este estado de la técnica se han emprendido varios estudios para proporcionar procedimientos eficientes para la digestión del residuo de digestión que se obtiene en la producción de dióxido de titanio.

55 El documento DE 4027105 describe un procedimiento por el que se mezcla el residuo de digestión con ácido sulfúrico, se calienta a una temperatura de 120°C a 350°C y se mantiene a esta temperatura durante un periodo de tiempo relativamente largo. La necesidad de calentar la mezcla de reacción hasta estas temperaturas relativamente elevadas durante un periodo de tiempo relativamente largo, requiere sin embargo un elevado aporte de energía y por tanto no es aceptable económicamente. Además es necesaria para esta variante una tecnología de procesos completamente distinta en comparación con los procedimientos convencionales.

60 El documento DE 4434315 da a conocer un procedimiento en el que el residuo de digestión se lava con ácido sulfúrico, de modo que la concentración de ácido sulfúrico se encuentra en la fase líquida de la torta de filtro en aproximadamente 35%. Esta torta de filtro se calienta a una temperatura de 170°C y se mantiene a esta temperatura hasta que tiene lugar una reacción ligeramente exotérmica. La desventaja de este procedimiento es el requerimiento de lavado de la torta de filtro con ácido sulfúrico. Esta forma de proceder requiere tiempo y capacidad del filtro prensa y conduce además a residuos de filtrado que se deben desechar. Además de esto las tortas de filtro se deben calentar lo que es laborioso y no económico. Además para esta variante es necesaria una tecnología de procesos completamente distinta en comparación con el procedimiento convencional.

ES 2 296 907 T3

Con estos antecedentes fue el objetivo de acuerdo con la invención proporcionar un procedimiento para la obtención de dióxido de titanio de residuos de digestión de un procedimiento del sulfato para la producción de dióxido de titanio, que no presentara los problemas anteriores del estado de la técnica.

5 Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención proporcionando dos procedimientos para la obtención de dióxido de titanio de residuos de digestión de un procedimiento del sulfato para la producción de dióxido de titanio, en el que el primer procedimiento de acuerdo con la invención comprende las etapas de:

- 10 (a) mezclado de los materiales de partida que contienen TiO_2 de forma que se mezclan de 60 a 100% en peso del TiO_2 usado en forma de residuo de digestión y de 0 a 40% en peso del TiO_2 usado en forma de materias primas usadas convencionalmente con ácido sulfúrico, formándose una suspensión con un contenido en ácido sulfúrico de 50 a 85% en peso;
- 15 (b) calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura de 60°C a 150°C y a continuación adición de ácido sulfúrico fumante para el inicio de la reacción de digestión;
- (c) disolución del producto de reacción obtenido;
- (d) separación de los sólidos no disueltos de la fase líquida;
- 20 (e) obtención de dióxido de titanio de la fase líquida.

El segundo procedimiento de acuerdo con la invención comprende las etapas de:

- 25 (a') mezclado de los materiales de partida que contienen TiO_2 de forma que se mezclan de 60 a 100% en peso del TiO_2 usado en forma de residuo de digestión que contiene TiO_2 seco y de 0 a 40% en peso del TiO_2 usado en forma de materias primas usadas convencionalmente con ácido sulfúrico, formándose una suspensión con un contenido en ácido sulfúrico en la fase líquida de al menos 86% en peso;
- 30 (b') calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura de 60°C a 150°C y a continuación adición de agua o ácido sulfúrico diluido para el inicio de la reacción de digestión;
- (c') disolución del producto de reacción obtenido;
- 35 (d') separación de los sólidos no disueltos de la fase líquida;
- (e') obtención de dióxido de titanio de la fase líquida.

40 El procedimiento de acuerdo con la invención se basa en el conocimiento sorprendente de que con la elección de condiciones de reacción específicas se puede obtener dióxido de titanio del residuo de digestión también en una reacción exotérmica y por tanto económica, si está presente la parte preponderante o incluso total del TiO_2 que se va a digerir en forma de residuo de digestión. El procedimiento de acuerdo con la invención se ha evidenciado como especialmente ventajoso en lo que respecta a la aplicación industrial ya que los transcurso del procedimiento de acuerdo con la invención coinciden con el transcurso del procedimiento convencional del procedimiento del sulfato para la obtención de dióxido de titanio de mineral que contiene titanio de forma sustancial de modo que también se pueden usar los dispositivos y reactores del procedimiento del sulfato para el subsiguiente procedimiento de acuerdo con la invención.

50 Los materiales de partida que contienen TiO_2 contienen de 60 a 100% en peso, preferiblemente de 80 a 100% en peso, lo más preferiblemente 100% en peso de residuo de digestión. El resto del material de partida que contiene TiO_2 usado se compone de las materias primas usadas convencionalmente como ilmenita y/o escorias de titanio. Por tanto, entre otros, es ventajosa una proporción en cantidad lo más alta posible en residuo de digestión en la mezcla de reacción, ya que con una proporción cuantitativa inferior se complica considerablemente la logística de todo el procedimiento y en la descarga definitiva del residuo de digestión doblemente digerido, se descarga así mismo forzosamente una proporción demasiado elevada del material digerido una vez (de las materias primas de dióxido de titanio convencionales).

60 Se describen a continuación los materiales de partida que se van a usar en el primer procedimiento de acuerdo con la invención así como las etapas de procedimiento individuales del primer procedimiento de acuerdo con la invención.

El residuo de digestión usado de acuerdo con la invención es un residuo de digestión como el que se obtiene mediante un procedimiento del sulfato para la producción de dióxido de titanio.

65 Como residuo de digestión se usa por lo general la torta de filtro de residuo de digestión. Sin embargo, de forma alternativa puede considerarse también la fracción (corriente de fondo del concentrador) rica en sólidos que se obtiene de la solución negra en la separación del residuo de digestión realizada con el concentrador, completa o parcialmente en lugar de la torta del filtro del residuo de digestión y se reutilizan de este modo.

El residuo de digestión usado de acuerdo con la invención se puede usar, por ejemplo, antes del aporte al procedimiento de acuerdo con la invención para cubrir el mineral almacenado, con lo que se evitan remolinos del mineral debidos al viento. El residuo de digestión se puede alimentar entonces junto con el mineral cubierto al procedimiento de acuerdo con la invención.

Este residuo de digestión se trata previamente preferiblemente antes del aporte al procedimiento de acuerdo con la invención para reducir la proporción en agua. Este tratamiento previo puede ser necesario eventualmente para procurar relaciones de concentración en el reactor que hagan posible un transcurso de reacción exotérmico y rápido en la reacción de digestión y simultáneamente garanticen una buena calidad de la solución negra obtenida de este modo.

Preferiblemente el residuo de digestión para el primer procedimiento de acuerdo con la invención se deshumecta, por ejemplo, con un filtro prensa, de modo que presente un contenido en sólidos superior a 65% en peso. Antes de la alimentación al procedimiento de acuerdo con la invención se tritura preferiblemente en primera lugar la torta de filtro obtenida del procedimiento del sulfato o bien se procesa de otro modo dando partículas más pequeñas. Además es preferible lavar el residuo de digestión antes del procedimiento de acuerdo con la invención con ácido sulfúrico, preferiblemente con una concentración superior a 50% en peso, y/o suspender en un ácido sulfúrico similar. A continuación se puede filtrar de nuevo la suspensión.

El residuo de digestión tratado previamente y que se aporta al procedimiento de acuerdo con la invención tiene en su fase líquida preferiblemente un contenido en ácido sulfúrico superior a 35% en peso, preferiblemente superior al 50% en peso. Se prefiere especialmente que se trate previamente en primer lugar el residuo de digestión usado como material de partida con un filtro prensa de modo que tenga un contenido en sólidos superior a 65% en peso, referido al peso total del residuo de digestión, a continuación se lava con ácido sulfúrico de una concentración superior a 50% en peso y se suspende de nuevo en un ácido sulfúrico de una concentración superior a 50% en peso, y luego se filtra de nuevo con un filtro prensa.

El residuo de digestión usado de acuerdo con la invención, tal como se obtiene mediante un procedimiento del sulfato para la producción de dióxido de titanio, también se puede secar no obstante antes del aporte al primer procedimiento de acuerdo con la invención. El secado del residuo de digestión se puede realizar a este respecto mediante técnicas convencionales, familiares para el especialista en la técnica. Se prefiere un secado por molienda para el aumento adicional de la reactividad. También es posible neutralizar y lavar en primer lugar antes de la etapa de procedimiento del secado por molienda el residuo de digestión.

El ácido sulfúrico usado para la suspensión puede ser un ácido sulfúrico reutilizado de concentración media (preferiblemente de 60 a 80% en peso), que contiene los sulfatos metálicos tal como se obtienen tras la concentración del ácido diluido del procedimiento del sulfato convencional para la producción de dióxido de titanio.

En la mezcla del residuo de digestión con ácido sulfúrico se puede incorporar además mineral que contiene titanio, preferiblemente ilmenita y/o escorias de titanio. Las proporciones de cantidad de los materiales de partida que contienen TiO_2 son tales que de 60 a 100% en peso del TiO_2 usado se incorpora en forma de residuo de digestión y de 0 a 40% en peso del TiO_2 usado en forma de materias primas usadas convencionalmente. Se prefieren de 80 a 100% en peso del TiO_2 usado en forma de residuo de digestión y de 0 a 20% en peso del TiO_2 usado en forma de materias primas usadas convencionalmente.

En la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención se mezcla ácido sulfúrico con el residuo de digestión, opcionalmente además con el mineral que contiene titanio, de modo que el contenido en ácido sulfúrico de la suspensión antes de la adición del ácido sulfúrico fumante es de 50 a 85% en peso, preferiblemente de 60 a 80% en peso.

Antes de la adición del ácido sulfúrico fumante se lleva la suspensión a una temperatura de 60 a 150°C, preferiblemente de 85 a 115°C, lo más preferiblemente de 100 a 115°C. La temperatura se selecciona de modo que sea suficiente para el inicio de la reacción de digestión subsiguiente, pero al mismo tiempo que no sea tan alta que esta reacción comience ya lentamente antes de la adición del ácido sulfúrico fumante. El aumento de temperatura se realiza preferiblemente mediante introducción directa de vapor en la mezcla de reacción.

Además se burbujea preferiblemente aire antes de la adición del ácido sulfúrico fumante a través de la mezcla para homogenizar la mezcla lo mejor posible.

Mediante adición de ácido sulfúrico fumante se desencadena la reacción de digestión de la suspensión en la etapa (b). El ácido sulfúrico fumante (óleum; ácido sulfúrico con un contenido calculado de aproximadamente 106% en peso de H_2SO_4) se añade a este respecto en el tiempo más corto posible a la suspensión.

Tras la adición del ácido sulfúrico fumante el contenido en ácido sulfúrico de la fase líquida de la suspensión es preferiblemente de 80 a 95% en peso, con especial preferencia de 82 a 90% en peso. La cantidad en ácido sulfúrico fumante que se añade debería seleccionarse preferiblemente de modo que la temperatura de la suspensión aumente a consecuencia de la incipiente reacción hasta al menos 180°C, con especial preferencia al menos 200°C. Preferiblemente está relacionado con la adición del ácido sulfúrico fumante un aumento de la temperatura de al menos 20°C, con

ES 2 296 907 T3

especial preferencia al menos 40°C. La relación en peso de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TiO}_2$ es preferiblemente de 1,5 a 3,5, con especial preferencia de 2,0 a 2,9.

Tras adición del ácido sulfúrico fumante a la suspensión del residuo de digestión se mezcla en primer lugar la mezcla de reacción líquida preferiblemente tras incorporación de aire y se deja reposar tras la solidificación para la maduración durante un periodo de tiempo tal que se funden preferiblemente al menos 50% en peso, con especial preferencia al menos 70% en peso del material que contiene titanio. El periodo de tiempo es por lo general de 2 a 12 horas. Durante este periodo de tiempo se enfría la mezcla de reacción preferiblemente lentamente hasta una temperatura de aproximadamente 140 a 190°C.

Las etapas que transcurren de (c) a (e) corresponden a las etapas del procedimiento del sulfato respectivas y son familiares para el especialista en la técnica.

En la etapa (c) se disuelve el producto de reacción obtenido en la etapa (b), es decir la torta de digestión, preferiblemente en agua o ácido acuoso diluido, con especial preferencia ácido sulfúrico diluido. A este respecto se debería prestar atención a que la temperatura no supere 85°C, para evitar una hidrólisis prematura. Para una mejor mezcla se puede burbujear aire en la mezcla. Puede ser ventajoso fijar durante la disolución condiciones reductoras mediante la adición de hierro metálico.

Después de esto se separan en la etapa (d) los sólidos lo más completamente posible. Esto se realiza normalmente mediante sedimentación y/o filtración.

De la solución así separada, lo más clara posible, se obtienen luego en la etapa (e) el dióxido de titanio, y en concreto preferiblemente mediante hidrólisis. El producto bruto dióxido de titanio así obtenido se puede procesar posteriormente en procedimientos convencionales.

El segundo procedimiento de acuerdo con la invención funciona de forma análoga a la primera variante descrita en detalle previamente, con la diferencia, sin embargo, de que la reacción se inicia con adición de agua o ácido sulfúrico diluido.

El residuo de digestión usado de acuerdo con la invención es por otra parte un residuo de digestión como se obtiene mediante un procedimiento del sulfato para la producción de dióxido de titanio. Este residuo de digestión se trata preferiblemente previamente antes del aporte 1 procedimiento de acuerdo con la invención secándose éste. El secado del residuo de digestión puede realizarse mediante técnicas convencionales familiares para el especialista en la técnica. Se prefiere un secado por molienda para el aumento de la reactividad. También es posible neutralizar y lavar el residuo de digestión antes de la etapa de procedimiento del secado por molienda. El material de partida que contiene TiO_2 se compone de 60 a 100% en peso de residuo de digestión y de 0 a 40% en peso de materias primas usadas convencionalmente como ilmenita y/o escorias de titanio. Se prefiere de 80 a 100% en peso del material de partida que contiene TiO_2 usado en forma de residuo de digestión y de 0 a 20% en peso del TiO_2 usado en forma de materias primas usadas convencionalmente. Con especial preferencia el 100% en peso del material de partida que contiene TiO_2 usado se compone de residuo de digestión.

El ácido sulfúrico se mezcla con el residuo de digestión, de forma opcional adicionalmente con el mineral que contiene titanio, de modo que el contenido en ácido sulfúrico de la suspensión antes de la adición de agua o bien del ácido sulfúrico diluido es al menos 86% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso.

Antes de la adición de agua o bien de ácido sulfúrico diluido se lleva la suspensión a una temperatura preferiblemente de 60 a 150°C, con especial preferencia de 85 a 115°C, lo más preferiblemente de 100 a 115°C. La temperatura se selecciona de modo que sea suficiente para el inicio de la reacción de digestión subsiguiente, pero al mismo tiempo que no sea tan alta como para inicie esta reacción antes de la adición de agua o bien del ácido sulfúrico diluido. El aumento de temperatura se realiza preferiblemente mediante introducción directa de vapor en la mezcla de reacción.

Además se burbujea antes de la adición del agua o bien del ácido sulfúrico diluido preferiblemente aire a través de la mezcla para homogenizar la mezcla lo mejor posible.

Mediante adición del agua o bien del ácido sulfúrico diluido se desencadena la reacción de digestión de la suspensión en la etapa (b').

Tras la adición de agua o bien del ácido sulfúrico diluido el contenido en ácido sulfúrico de la fase líquida de la suspensión es preferiblemente de 80 a 95% en peso, con especial preferencia de 82 a 90% en peso. La cantidad en agua o bien ácido sulfúrico diluido que se añade, se debería seleccionar preferiblemente de modo que la temperatura de la suspensión a consecuencia de la incipiente reacción aumente al menos a 180°C, con especial preferencia al menos a 200°C. Preferiblemente se relaciona con la adición de agua o bien del ácido sulfúrico diluido un aumento de temperatura de al menos 20°C, con especial preferencia al menos 40°C. La relación de peso de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TiO}_2$ es entonces preferiblemente de 1,5 a 3,5, con especial preferencia de 2,0 a 2,9.

Las etapas siguientes (c') a (e') corresponden a las etapas (c) a (e) del primer procedimiento de acuerdo con la invención.

ES 2 296 907 T3

La invención se explica ahora detalladamente con ejemplos.

Ejemplo 1

5 Se mezclan de forma intensiva 600 g de una torta de filtro de residuo de digestión con un contenido en TiO_2 de 35% en peso procedente de la separación del residuo de una digestión de TiO_2 convencional, que corresponde al 70% del TiO_2 usado en total, y 167,6 g de una ilmenita molida con un contenido en TiO_2 de 53,7% en peso, que corresponde al 30% del TiO_2 usado en total, con 150 g de un ácido sulfúrico al 96% y 130 g de un ácido sulfúrico al 60% que contiene sal de la recuperación de ácido sulfúrico.

10 Se calienta esta mezcla a 100°C y se adiciona con purga de 500 l de aire por hora durante un minuto 689,4 g de óleum con un contenido en ácido sulfúrico calculado de 106,1% (corresponde a 597,2 g de SO_3) y se mezcla bien. La fase líquida de la mezcla de reacción tiene un contenido en ácido sulfúrico de 90%. La reacción discurre exotérmicamente. Después de 5 minutos la mezcla de reacción alcanza su temperatura máxima de 201°C. Después se mantiene durante un tiempo de maduración de 5 horas a una temperatura de 180°C. Durante el tiempo de maduración se solidifica la mezcla tras 2,5 horas.

La mezcla de reacción se tritura y se disuelve con ácido sulfúrico diluido a 60°C.

20 Tras separación del sólido mediante filtración se determina el contenido en dióxido de titanio en la solución y en el residuo. De aquí se calcula un grado de digestión de TiO_2 de 77,5% en peso. El residuo lavado y secado contiene 29,14% en peso de TiO_2 . Suponiendo un rendimiento del 90,0% de ilmenita resulta un rendimiento de TiO_2 del residuo de digestión usado de 72,2%. El filtrado se procesa posteriormente según procedimientos conocidos dando TiO_2 .

25 Ejemplo 2

Se mezclan de forma intensiva 31,31 t de una torta de filtro de residuo de digestión con un contenido en TiO_2 de 36,8% en peso procedente de la separación de residuo de una digestión de TiO_2 convencional, que corresponde al 80% del TiO_2 usado en total, y 3,68 t de una escoria molida con un contenido en TiO_2 de 78,2% en peso, que corresponde al 20% del TiO_2 usado en total, con 9,90 t de un ácido sulfúrico al 96% y 1,18 t de un ácido sulfúrico al 76,3% que contiene sal de la recuperación de ácido sulfúrico en un reactor de digestión de TiO_2 a escala industrial convencional.

30 Se calienta esta mezcla a 105°C y se adiciona con purga de 500 m³ de aire por hora durante 9 minutos 19,04 t de óleum con un contenido en ácido sulfúrico calculado de 106,2% (corresponde a 16,51 t de SO_3) y se mezcla bien. La fase líquida de la mezcla de reacción tiene un contenido en ácido sulfúrico de 83%. La reacción discurre exotérmicamente. Después de 38 minutos la mezcla de reacción alcanza su temperatura máxima de 198°C. Después se mantiene durante un tiempo de maduración de 5 horas; la temperatura cae a aproximadamente a 160°C.

40 La mezcla de reacción se disuelve con 16,2 m³ de ácido sulfúrico al 7% y 24,6 m³ de agua. Para la reducción se añadieron en continuo durante la disolución 0,51 t de hierro fino.

Tras separación del sólido mediante filtración se determina el contenido en dióxido de titanio en la solución y en el residuo. De aquí se calcula un grado de digestión de TiO_2 de 72,9% en peso. El residuo lavado y secado contiene 43,15% en peso de TiO_2 . Suponiendo un rendimiento del 95,0% de escorias resulta un rendimiento de TiO_2 del residuo de digestión usado de 64,8%. El filtrado se procesa posteriormente según procedimientos conocidos dando TiO_2 .

Ejemplo 3

50 Se mezclan de forma intensiva 32,71 t de una torta de filtro de residuo de digestión lavado con ácido sulfúrico al 96% con un contenido en TiO_2 de 35,3% en peso procedente de la separación de residuo de una digestión de TiO_2 convencional, que corresponde al 80% del TiO_2 usado en total, y 3,70 t de una escoria molida con un contenido en TiO_2 de 78,2% en peso, que corresponde al 20% del TiO_2 usado en total, con 9,5 t de un ácido sulfúrico al 96% y 1,36 t de un ácido sulfúrico al 76,3% que contiene sal de la recuperación de ácido sulfúrico en un reactor de digestión de TiO_2 a escala industrial convencional.

55 Se calienta esta mezcla a 115°C y se adiciona con purga de 500 m³ de aire por hora durante 10 minutos 18,36 t de óleum con un contenido en ácido sulfúrico calculado de 106,2% (corresponde a 115,92 t de SO_3) y se mezcla bien. La fase líquida de la mezcla de reacción tiene un contenido en ácido sulfúrico de 81,5%. La reacción discurre exotérmicamente. Después de 25 minutos la mezcla de reacción alcanza su temperatura máxima de 201°C. Después se mantiene durante un tiempo de maduración de 3 horas a una temperatura de 186°C.

60 La mezcla de reacción se disuelve con 15,0 m³ de ácido sulfúrico al 7% y 27,1 m³ de agua. Para la reducción se añadieron en el comienzo de la disolución 0,10 t de finos de hierro.

65 Tras separación del sólido mediante filtración se determina el contenido en dióxido de titanio en la solución y en el residuo. De aquí se calcula un grado de digestión de TiO_2 de 71,3% en peso. El residuo lavado y secado contiene 42,86% en peso de TiO_2 . Suponiendo un rendimiento del 95,0% de escorias resulta un rendimiento de TiO_2 del residuo de digestión usado de 66,9%. El filtrado se procesa posteriormente según procedimientos conocidos dando TiO_2 .

ES 2 296 907 T3

Ejemplo 4

Se agita 480 g de un residuo de digestión lavado y secado por molienda con un contenido en TiO_2 de 62,95% en peso con 442,1 g de un ácido sulfúrico al 75,9% de la recuperación de ácido sulfúrico. Se calienta esta mezcla hasta 110°C y se adiciona con purga de 500 l de aire por hora durante un minuto 295,5 g de óleum con un contenido en ácido sulfúrico calculado de 106,1% (corresponde a 256,0 g de SO_3) y se mezcla de forma intensiva mediante introducción de aire. La fase líquida de la mezcla de reacción tiene un contenido en ácido sulfúrico de 88%. La reacción discurre exotérmicamente. Después de 32 minutos y a una temperatura de 193°C la mezcla de reacción se vuelve sólida y alcanza después de 42 minutos su temperatura máxima de 199°C. Después se mantiene la mezcla durante un tiempo de maduración de 5 horas a una temperatura de 180°C.

La mezcla de reacción se tritura y se disuelve con ácido sulfúrico diluido a 60°C.

Tras separación del sólido mediante filtración se determina el contenido en dióxido de titanio en la solución y en el residuo. De aquí se calcula un grado de digestión de TiO_2 de residuo de digestión usado de 81,3% en peso. El residuo lavado y secado contiene 31,7% en peso de TiO_2 . El filtrado se procesa posteriormente según procedimientos conocidos dando TiO_2 .

Ejemplo 5

(Ejemplo comparativo)

Se agita 591,7 g de ilmenita pura con un contenido en TiO_2 de 50,5% en peso con 745,0 g de un ácido sulfúrico al 76,0%. Se calienta esta mezcla hasta 70°C y se adiciona con purga de 500 l de aire por hora durante un minuto 370,7 g de óleum con un contenido en ácido sulfúrico calculado de 106,1% (corresponde a 321,1 g de SO_3) y se mezcla bien. La fase líquida de la mezcla de reacción tiene un contenido en ácido sulfúrico de 86%. La reacción discurre exotérmicamente. Después de 9 minutos la mezcla de reacción alcanza su temperatura máxima de 187°C y se vuelve sólida después de 12 minutos a una temperatura de 179°C. Después se mantiene durante un tiempo de maduración de 3 horas a 160°C.

La mezcla de reacción se tritura y se disuelve con ácido sulfúrico diluido a 60°C. Para la reducción se añaden 10 g de finos de hierro.

Tras separación del sólido mediante filtración se determina el contenido en dióxido de titanio en la solución y en el residuo. De aquí se calcula un grado de digestión de TiO_2 de 91,2% en peso. El residuo lavado y secado contiene 57,05% en peso de TiO_2 . El filtrado se procesa posteriormente según procedimientos conocidos dando TiO_2 .

Ejemplo 6

(Ejemplo comparativo)

Se agita 379,3 g de escorias puras con un contenido en TiO_2 de 79,1% en peso con 373,2 g de un ácido sulfúrico al 70,0%. Se calienta esta mezcla hasta 80°C y se adiciona con purga de 500 l de aire por hora durante un minuto 371,2 g de óleum con un contenido en ácido sulfúrico calculado de 106,1% (corresponde a 321,6 g de SO_3) y se mezcla bien. La fase líquida de la mezcla de reacción tiene un contenido en ácido sulfúrico de 88%. La reacción discurre exotérmicamente. Después de 12 minutos y a una temperatura de 152°C la mezcla de reacción se vuelve sólida y alcanza después de 27 minutos su temperatura máxima de 184°C. Después se mantiene durante un tiempo de maduración de 5 horas a 180°C.

La mezcla de reacción se tritura y se disuelve con ácido sulfúrico diluido a 60°C.

Tras separación del sólido mediante filtración se determina el contenido en dióxido de titanio en la solución y en el residuo. El residuo lavado y secado contiene 51,62% en peso de TiO_2 . De aquí se calcula un grado de digestión de TiO_2 de 93,7% en peso. El filtrado se procesa posteriormente según procedimientos conocidos dando TiO_2 .

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de dióxido de titanio de residuos de digestión del procedimiento del sulfato convencional para la producción de dióxido de titanio, que comprende las etapas de:
 - (a) mezclado de los materiales de partida que contienen TiO_2 de forma que se mezclan de 60 a 100% en peso del TiO_2 usado en forma de residuo de digestión y de 0 a 40% en peso del TiO_2 usado en forma de materias primas usadas convencionalmente con ácido sulfúrico, formándose una suspensión con un contenido en ácido sulfúrico en la fase líquida de 50 a 85% en peso;
 - (b) calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura de 60°C a 150°C y a continuación adición de ácido sulfúrico fumante para el inicio de la reacción de digestión;
 - (c) disolución del producto de reacción obtenido;
 - (d) separación de los sólidos no disueltos de la fase líquida;
 - (e) obtención de dióxido de titanio de la fase líquida.
2. Procedimiento para la obtención de dióxido de titanio de los residuos de digestión de un procedimiento del sulfato para la producción de dióxido de titanio, que comprende las etapas de:
 - (a') mezclado de los materiales de partida que contienen TiO_2 de forma que se mezclan de 60 a 100% en peso del TiO_2 usado en forma de un residuo de digestión que contiene TiO_2 seco y de 0 a 40% en peso del TiO_2 usado en forma de materias primas usadas convencionalmente con ácido sulfúrico, formándose una suspensión con un contenido en ácido sulfúrico en la fase líquida de al menos 86% en peso;
 - (b') calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura de 60°C a 150°C y a continuación adición de agua o ácido sulfúrico diluido para el inicio de la reacción de digestión;
 - (c') disolución del producto de reacción obtenido;
 - (d') separación de los sólidos no disueltos de la fase líquida;
 - (e') obtención de dióxido de titanio de la fase líquida.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que de los materiales de partida que contienen TiO_2 , se usan de 80 a 100% del TiO_2 usado en forma de residuo de digestión y de 0 a 20% del TiO_2 usado en forma de materias primas usadas convencionalmente.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que como material de partida que contiene TiO_2 se usa hasta el 100% de residuo de digestión.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se forma mediante mezclado del residuo de digestión con ácido sulfúrico antes de la adición del ácido sulfúrico fumante una suspensión con un contenido en ácido sulfúrico en la fase líquida de 60 a 80% en peso.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el residuo de digestión usado como material de partida se trata previamente con un filtro prensa de modo que presente un contenido en sólidos superior al 65% en peso, referido al peso total del residuo de digestión.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el residuo de digestión usado como material de partida se lava con ácido sulfúrico de una concentración superior al 50% en peso.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el residuo de digestión usado como material de partida se trata previamente de modo que la fase líquida presente un contenido en ácido sulfúrico superior al 35% en peso.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el residuo de digestión usado como material de partida se trata previamente de modo que la fase líquida presente un contenido en ácido sulfúrico superior al 50% en peso.
10. Procedimiento según la reivindicación 6 y 7, en el que el residuo de digestión usado como material de partida se trata previamente con un filtro prensa de modo que presente un contenido en sólidos superior al 65% en peso, referido al peso total del residuo de digestión, se lava a continuación con ácido sulfúrico de una concentración superior al 50% en peso y se suspende de nuevo en un ácido sulfúrico de una concentración superior al 50% en peso, y luego se filtró una vez más con un filtro prensa.

ES 2 296 907 T3

11. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el residuo de digestión se somete antes del uso para la reacción de digestión a un secado por molienda.

5 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el residuo de digestión se somete antes del secado por molienda a un lavado o a una neutralización con lavado subsiguiente.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla de reacción se calienta antes del inicio de la reacción de digestión a una temperatura de 80°C a 115°C.

10 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido en ácido sulfúrico de la fase líquida de la suspensión tras el inicio de la reacción de digestión es de 80 a 95% en peso.

15 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el contenido en ácido sulfúrico de la fase líquida de la suspensión tras el inicio de la reacción de digestión es de 82 a 90% en peso.

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura de la mezcla de reacción tras el inicio de la reacción de digestión aumenta hasta al menos 180°C.

20 17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que la temperatura de la mezcla de reacción tras el inicio de la reacción de digestión aumenta hasta al menos 200°C.

25 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el aumento de temperatura de la mezcla de reacción tras la etapa (b) o (b') a consecuencia de la reacción exotérmica es al menos de 20°C, preferiblemente al menos de 40°C.

19. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el grado de digestión del TiO_2 generado con el residuo de digestión es al menos 50%, preferiblemente al menos 70%.

30 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el residuo de digestión antes de la adición en la etapa (a) o (a') se usa para cubrir las materias primas usadas normalmente para la producción de dióxido de titanio, por ejemplo, ilmenita o escorias de titanio, con lo que se evitan remolinos debidos al viento, y se usa esta mezcla como materia prima que contiene TiO_2 .

35 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la corriente de fondo rica en sólidos de un concentrador usado para la clarificación de la solución negra que contiene sólidos se usa como materia prima que contiene TiO_2 .

40 22. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la relación en peso de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TiO}_2$ tras la etapa (b) o (b') es de 1,5 a 3,5.

45

50

55

60

65