



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0309330-1 B1**

**(22) Data do Depósito:** 15/04/2003

**(45) Data de Concessão:** 26/07/2016



\* B R P I 0 3 0 9 3 3 0 B 1 \*

---

**(54) Título:** PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PRODUTO DE TIO 2 A PARTIR DA FASE LÍQUIDA DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO COM ÁCIDO SULFÚRICO DE UM MINÉRIO TITANÍFERO PRÉ-TRATADO.

**(51) Int.Cl.:** C22B 34/12

**(30) Prioridade Unionista:** 19/04/2002 US 10/126,241

**(73) Titular(es):** CRISTAL USA INC.

**(72) Inventor(es):** SMITH EARL, MICHAEL ROBINSON, TALATI KIRIT

"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PRODUTO DE  $TiO_2$  A PARTIR DA FASE LÍQUIDA DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO COM ÁCIDO SULFÚRICO DE UM MINÉRIO TITANÍFERO PRÉ-TRATADO"

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção está relacionada com o beneficiamento do minério. Mais particularmente, a presente invenção está relacionada com o beneficiamento dos minérios titaníferos que contêm ferro através da lixiviação.

[002] Os minérios de titânio que ocorrem naturalmente são as matérias-primas para muitos produtos comerciais. Por exemplo, o minério dióxido de titânio rutilo que ocorre naturalmente é uma matéria-prima para a pigmentação do papel, pigmentos e produtos plásticos. Infelizmente, esse tipo de minério é escasso e muito oneroso para ser utilizado como um estoque de provisão.

[003] O minério ilmenita é outro tipo de minério que ocorre naturalmente. É uma alternativa atraente para os minérios titânio-rutilo que ocorrem naturalmente porque é mais barato de ser extraído e mais comum. Infelizmente, a ilmenita e muitos outros minérios que ocorrem naturalmente geralmente contêm níveis inaceitáveis de certas impurezas que os tornam indesejáveis para o uso nos processos industriais sem algum grau de purificação. No caso da ilmenita, o minério contém principalmente níveis inaceitáveis de ferro.

[004] Foi sugerido um número de processos para a remoção de impurezas de minérios, tais como ilmenita e os tornando adequados para aplicações industriais. Por exemplo, a escorificação, cloração parcial e o processo de Bécher es-

tão sendo geralmente utilizados para beneficiar o minério ilmenita.

[005] Um pode também melhorar a ilmenita pela remoção do seu teor de óxido de ferro, assim como muitas outras impurezas através da lixiviação ácida. Exemplos de tais processos de lixiviação ácida são o processo de Benilite e o processo de Ishihara. Ambos os processos são bem conhecidos pelas pessoas versadas na técnica. Comercialmente, o material do estoque de provisão de  $TiO_2$  melhorado produzido através dos processos de lixiviação é referenciado como "rutilo sintético".

[006] A lixiviação ácida dos óxidos de titânio é um método bem conhecido para a purificação. Contudo, a lixiviação ácida convencional possui duas falhas. Primeiro, é geralmente desejável remover uma maior porcentagem das impurezas do que é prático em tecnologias comuns sem aumentar outros parâmetros, tais como intensidade de lixívia e tempo de retenção, que aumentam ambos custos de capital e variável. Segundo, a lixiviação ácida geralmente produz uma grande quantidade de ácido residual.

[007] A fim de desenvolver os processos de lixiviação ácida que produzem produtos de  $TiO_2$  suficientemente puros, muitas pessoas têm utilizado etapas de pré-tratamento em conexão com métodos de lixiviação complexos que requerem tanto lixiviação múltiplo como separação magnética do minério lixiviado parcialmente das partículas de minério que foram completamente lixiviadas. A frase "minério lixiviado" se refere ao minério que possuía um ou mais constituintes removi-

dos através do uso de agente de lixiviação. Também, em alguns casos é necessário incluir uma etapa de semeadura a fim de facilitar a lixiviação do minério. Essas etapas irão apresentar custos associados com a sua produção que se tornarão significativos quando forem realizadas em uma escala industrial. Por exemplo, um necessita obter uma quantidade suficiente do agente de lixiviação. Adicionalmente, mesmo utilizando essas etapas adicionadas, geralmente é difícil produzir economicamente um produto de dióxido de titânio suficientemente puro.

[008] Além disso, qualquer processo para a lixiviação ácida precisará direcionar o manuseio do subproduto do ácido residual. A tecnologia mais geral é denominada de neutralização e descarte de sólidos residuais de tais processos ou para um processo de ustulação a alta temperatura, que produz óxidos metálicos e ácidos. Ambos os tipos de processos tornam as técnicas comuns de lixiviação ácida como sendo de atratividade econômica limitada.

[009] A lixiviação ácida de minérios mais conhecida que contém óxidos de titânio foi direcionada para o uso de ácido clorídrico. Contudo, para ambas as razões mencionadas acima - os custos para o desenvolvimento de um produto suficientemente puro e o descarte de resíduo sendo muito altos - os processos utilizando ácido clorídrico foram menos ideais do que a lixiviação ácida. Dessa forma, é necessário explorar as técnicas de lixiviação que utilizam outros ácidos, assim como desenvolver formas de aumentar a eficiência do processo geral.

[0010] O ácido sulfúrico tem sido tentado como

uma alternativa, mas até o momento não foi considerado com sucesso, em parte porque muitas tentativas anteriores não produziram produções suficientemente altas de óxidos de titânio suficientemente puras, e produziram grandes quantidades de resíduo. De fato, estando ausente uma etapa de pré-tratamento, a lixiviação com ácido sulfúrico da ilmenita resulta em um produto que difere somente marginalmente da ilmenita inicial em termos de teor de  $TiO_2$  e óxido de ferro. Também, naqueles processos que sugeriram etapas de pré-tratamento, as etapas não foram otimizadas a fim de produzir um produto que fosse fácil de ser processado durante a lixiviação. Ao contrário, as tentativas anteriores exigiram o uso adicional mencionado acima de separação magnética de custo alto e/ou etapas de sementeira.

[0011] Pelas razões acima, é necessário o desenvolvimento de um processo de beneficiamento com custo efetivo que reduz o desperdício. A presente invenção fornece tanto um meio eficiente de beneficiar certos minérios através de um processo de lixiviação com ácido sulfúrico, como também aumenta a eficiência desses processos pela separação e reciclagem desse ácido que tem sido tradicionalmente visualizado como correntes de água desperdiçadas.

#### RESUMO DA INVENÇÃO

[0012] A presente invenção fornece novos métodos para o beneficiamento de minérios e diminuição dos custos para a produção desses minérios beneficiados. De acordo com esses métodos, os minérios titaníferos que contêm ferro podem ser pré-tratados e então submetidos à lixiviação com ácido

sulfúrico. Esse processo é considerado como para melhorar a qualidade do produto e produzir os produtos de dióxido de titânio e reduzir os custos de processamento, enquanto fornece também melhorias significativas para as propriedades de processamento a jusante, isto é, minimização dos subprodutos de pó de minério e filtrabilidade desses produtos finos. A presente invenção também fornece um novo método para a separação e reciclagem dos agentes de lixiviação, tal como ácido sulfúrico através de cristalização. Esse processo de reciclagem pode ser utilizado em combinação com o pré-tratamento e processo de lixiviação mencionado acima ou pode ser utilizado independentemente.

[0013] Em uma modalidade, o minério titanífero que contém ferro, por exemplo, ilmenita, é pré-tratado de forma que substancialmente todo o ferro possua uma valência de 2. Esse ferro é referenciado como ferro ferroso. Por causa da etapa de pré-tratamento, o minério pré-tratado resultante pode se combinado com um processo de lixiviação com ácido sulfúrico com etapa simples com baixa temperatura.

[0014] Nessa modalidade, a presente invenção fornece um método para a recuperação de um produto de  $TiO_2$  que compreende as etapas de:

a) lixiviação de um minério titanífero pré-tratado com ácido sulfúrico para formar uma fase líquida e uma fase de óxido de titânio não dissolvido, onde o citado minério titanífero pré-tratado é composto de ferro e substancialmente todo o ferro é ferro ferroso, e onde a citada fase líquida é composta de pó de minério; e

b) separação de um produto de  $\text{TiO}_2$  da citada fase de óxido de titânio não dissolvido.

[0015] De acordo com essa modalidade, o pré-tratamento é realizado em duas etapas. Primeiro, existe oxidação de um minério titanífero que contém ferro para formar um material contendo pseudobruquita férrico e rutilo. Segundo, este material é reduzido para formar um minério pré-tratado no qual substancialmente todo o ferro é ferro ferroso.

[0016] Na segunda modalidade, a presente invenção fornece um método para a recuperação de um produto de  $\text{TiO}_2$  da fase líquida produzida durante a lixiviação do minério titanífero pré-tratado que contém ferro. Esse método compreende as etapas de:

a) lixiviação de um minério titanífero pré-tratado com ácido sulfúrico para formar uma fase líquida e uma fase de óxido de titânio não dissolvido, onde o citado minério titanífero pré-tratado é composto de ferro e substancialmente todo o ferro é ferro ferroso, e onde a citada fase líquida é composta de pó de minério; e

b) separação de um produto de  $\text{TiO}_2$  do citado pó de minério.

[0017] As primeiras e segundas modalidades mencionadas acima podem ser utilizadas independentemente ou combinadas.

[0018] Na terceira modalidade, a presente invenção fornece um método para a separação de um agente de lixiviação via cristalização. Esse ácido pode ser reciclado e

utilizado em um processo de lixiviação subsequente. Esse método compreende as etapas de:

a) tratamento de um minério titanífero com um agente de lixiviação para formar uma fase líquida e uma fase com partícula bruta, onde a fase líquida compreende os sais de ferro dissolvidos;

b) separação da fase líquida da fase com partícula bruta;

c) cristalização e remoção dos sais de ferro dissolvidos da fase líquida para produzir um ácido residual; e

d) reciclagem do ácido residual como agente de lixiviação.

[0019] Sob uma sub-modalidade preferida, os estágios de oxidação, redução e lixiviação podem ser combinados com a reciclagem do agente de lixiviação, e o agente de lixiviação pode ser utilizado para lixiviar o minério adicional. Sob uma sub-modalidade adicional que pode ser utilizada em combinação com ou independente da sub-modalidade previamente mencionada, o pó de minério pode ser separado antes da cristalização dos sais de ferro dissolvidos.

[0020] Pela combinação das etapas de pré-tratamento e lixiviação, a presente invenção fornece vantagens consideráveis e surpreendentes sobre a técnica anterior, incluindo: (1) rutilo sintético com alta pureza produzido a partir de lixívia com ácido sulfúrico com baixa temperatura; (2) a habilidade para produzir rutilo sintético com alta pureza a partir de lixívia com estágio simples com baixa temperatura sem o uso de separação magnética e reciclagem do mate-

rial fora da espécie; (3) alta produção de estoque de provisão de  $TiO_2$  como produto útil; (4) processo com consumo reduzido de energia; (5) processos operacionais simplificados; e (6) custos principais reduzidos.

[0021] Também, pela reciclagem ácida via cristalização, a presente invenção também altera significativamente a economia de ácido sulfúrico com base nos processos de rutilo sintético, tornando-os ambos mais eficientes e mais econômicos por um número de razões, incluindo: (1) os custos de estoque de provisão de ácido sulfúrico são significativamente reduzidos; (2) as vazões de rutilo sintético da fábrica são significativamente aumentadas para instalações utilizando o ácido residual; (3) os custos de neutralização do resíduo são significativamente reduzidos; (4) o sulfato de ferro cristalino é produzido como um co-produto para venda possível; e (5) as exigências de energia para cristalização são relativamente baixas.

[0022] A invenção também demonstra uma habilidade excepcional para lixiviar o manganês, outra impureza que pode ser encontrada nos minérios titaníferos.

#### DESCRIÇÃO BREVE DAS FIGURAS

[0023] A Figura 1 é uma representação dos processos conhecidos de lixiviação ácida para minérios que contêm óxidos de titânio.

[0024] A Figura 2 é uma representação de um processo para a cristalização do sulfato de ferro e recuperação do ácido para reciclagem.

[0025] A Figura 3 é uma representação de um pro-

cesso para a recuperação do ácido via cristalização com a recuperação separada das partículas finas de óxido / hidróxido de titânio.

[0026] A Figura 4 é uma representação de um beneficiamento de um minério titanífero através de oxidação, redução, lixiviação, separação lavagem e calcinação.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0027] A presente invenção fornece métodos para o processamento de minérios titaníferos que contêm ferro através do uso de um processo de pré-tratamento e lixiviação com ácido sulfúrico. A presente invenção também fornece os processos para a reciclagem de agentes de lixiviação, tal como ácido sulfúrico através de cristalização. Esses processos de reciclagem podem ser utilizados sozinhos ou em combinação com os processos mencionados acima de pré-tratamento e lixiviação.

[0028] A presente divulgação não tem a finalidade de ser um tratado no beneficiamento do  $TiO_2$  ou no tratamento da água de resíduo do ácido. As leituras são referenciadas como apropriadas, textos disponíveis e outros materiais no campo para informação adicional e mais detalhada nesses temas.

[0029] A lixiviação ácida possui tipicamente cinco etapas básicas. Primeiro, existe uma etapa de pré-tratamento. Durante essa etapa, a lixiviação inicia com um minério de óxido de titânio, 1, um exemplo do qual é o minério de ilmenita, sendo o mesmo submetido ao pré-tratamento pela adição de produtos químicos e calor, 2. O pré-tratamento

pode envolver a oxidação e/ou redução do minério que ocorre naturalmente para produzir um minério pré-tratado, 4, assim como os que são conhecidos como gases residuais (por exemplo, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>) como sub-produtos, 3. A finalidade da etapa de pré-tratamento é facilitar a lixiviação. Tradicionalmente, quando o minério inicial era a ilmenita e o pré-tratamento envolveu a redução, existiu uma redução química de alguma porção do ferro férrico no minério para a forma ferrosa e em muitos casos para o estado metálico. A redução é desejável porque tanto o ferro metálico como o óxido ferroso sofrem lixiviação muito mais rapidamente do que o óxido férrico. Os redutores podem variar amplamente, e o seu uso é bem conhecido pelas pessoas versadas na técnica; hidrogênio, óleo, carvão e coque são escolhas comuns. O uso de um redutor da fase sólida é geralmente seguido por uma etapa de peneiramento e/ou separação magnética (não mostrada na figura 1) onde o redutor que não reagiu, ou carvão animal, é separado do minério reduzido e reciclado para a entrada da etapa de redução. Em alguns processos de pré-tratamento, uma etapa de oxidação está presente também em conjunto com a de redução.

[0030] Segundo, existe uma etapa de lixiviação. Durante essa etapa, o minério pré-tratado 4 é submetido a lixiviação com um ácido que pode ser ácido virgem e/ou reciclado, 6, e ao aquecimento, que é tipicamente adicionado como vapor, 5, para remover o ferro e outras impurezas. O ácido de escolha normalmente é o ácido clorídrico, mas outros ácidos minerais, tal como ácido sulfúrico, podem servir ao propósito, se for possível ajustar apropriadamente outros parâmetros

a fim de permitir a lixiviação efetivo e eficiente. Também, além disso, pode adicionar ácidos residuais, por exemplo, ácidos de desincrustação de aço nesse momento, 7. O produto dessa etapa contém uma fase de lixiviação do minério e uma fase líquida, que contém ambos o pó de minério e ácidos residuais, 8.

[0031] Terceiro, a fase de minério submetido à lixiviação e fase líquida, 8, são submetidos a uma etapa de separação. Durante esse processo, um separa o ácido residual e pó de minério, 11, que são geralmente enviados para o tratamento de descarte, da fase do minério submetido à lixiviação, fluidos intersticiais e uma pequena quantidade de pó de minério, 9. O fluido intersticial e a pequena quantidade de pó de minério que estão associados com o minério submetido à lixiviação nesse estágio não são mostrados na Figura 1.

[0032] Quarto, a fase do minério submetido à lixiviação, 9, é então lavada com o ácido residual diluído geralmente seguido por água, 10, para produzir minério submetido à lixiviação e lavado, 13, e os líquidos de lavagem beneficiados, 12, que contêm fluidos intersticiais e pó de minério que não foram previamente separados.

[0033] Quinto, existe calcinação. Durante esse estágio, o minério submetido a lixiviação e lavado, 13, é calcinado para remover ambas a umidade livre e a umidade quimicamente ligada do minério, por exemplo, pela submissão do minério lixiviado e lavado ao gás natural submetido a combustão, 14. Os sais e ácidos residuais que ainda permanecem associados com as partículas de minério são quebrados para for-

mar a decomposição dos gases e óxidos metálicos. Esses componentes gasosos, também conhecidos como gases residuais são removidos, 15. Os óxidos metálicos, incluindo dióxido de titânio, permanecem nos sólidos baseados no minério e podem ser utilizados nos processos industriais como rutilo sintético, 16.

[0034] A presente invenção melhora o processo básico mencionado acima. De acordo com a primeira modalidade da presente invenção, inicia com um minério que contém óxidos de titânio e ferro. A frase "minério titaníferos" se refere a qualquer minério que contém titânio. Outras substâncias podem ser encontradas também no minério titanífero. Essas substâncias podem incluir, mas não estão limitadas às substâncias que contêm Fe, Si, Zr, Al, Cr, V, Nb, Ca, Mn e Mg. Os componentes do minério estão tipicamente nas suas formas de óxido ou óxido hidratado.

[0035] Preferivelmente, o minério titanífero é o minério de ilmenita, mas o minério titanífero que pode ser utilizado de acordo com a presente invenção pode ser qualquer um minério que contém ambos os óxidos de titânio e ferro que a partir da leitura dessa apresentação, uma pessoa versada na técnica poderá se beneficiar do uso dos métodos da presente invenção. Se o minério titanífero é ilmenita, então preferivelmente contém titânio em uma concentração (base equivalente a dióxido) entre cerca de 40 % em peso e cerca de 65 % em peso e as partículas que estão na faixa de tamanho que é adequada para uso em um clorador de leito fluido.

[0036] Quando se aplica a presente invenção ao

processamento da ilmenita, pode começar com um minério de ilmenita que foi intemperizado em um maior ou menor grau ou não intemperizado de qualquer forma. A ilmenita menos intemperizada é tipicamente encontrada como depósitos maciços de rocha na forma de uma parte de rocha ígnea e contém mais ferro ferroso do que ferro férrico comparado com as ilmenitas intemperizadas. A ilmenita menos intemperizada também contém uma proporção menor de óxido de titânio do que contém a ilmenita mais intemperizada. A ilmenita mais intemperizada é, ao contrário, mais típica das areias das praias e foi submetida a vários graus de intempéries naturais, que retira parte desse ferro. As ilmenitas mais intemperizadas contêm mais ferro férrico do que ferro ferroso. O processo de pré-tratamento da presente invenção é útil para ambas as ilmenitas mais e menos intemperizadas, mas é particularmente útil para ilmenitas menos intemperizadas.

[0037] De acordo com essa modalidade, o minério titanífero é pré-tratado de forma a destruir a estrutura na forma de arranjo de cristal do minério que ocorre naturalmente ou aumenta as imperfeições na estrutura na forma de arranjo de cristal. A frase "minério pré-tratado" se refere a um minério titanífero que teve a estrutura na forma de arranjo de cristal mudada dessa forma.

[0038] Em uma modalidade de preferência, o pré-tratamento envolve a oxidação e redução de um minério titanífero que contém ferro. O minério titanífero que foi oxidado pode ser referenciado como um "minério oxidado". No caso da ilmenita, existe uma transformação da ilmenita para separar

as fases de pseudobruquita e rutilo, que pode ser representada pelas fórmulas  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ , respectivamente. Preferivelmente, substancialmente todo o ferro ferroso será oxidado para ferro férrico. Mais preferivelmente, todo o ferro ferroso será oxidado para ferro férrico.

[0039] Nessa modalidade, a oxidação destrói a estrutura cristalina da ilmenita natural ou no mínimo aumenta as imperfeições na estrutura cristalina da ilmenita, que por sua vez irá facilitar o processamento do minério subsequente. Essa mudança na estrutura da ilmenita durante a oxidação pode ser verificada através da difração com raio X. Preferivelmente, existe oxidação suficiente de tal forma que nenhum ferro ferroso, conforme indicado pelo teor de ilmenita, pode ser detectado através da difração com raio X. De acordo com a presente invenção, a destruição da estrutura da ilmenita é melhor obtida pela oxidação em alta temperatura. Os métodos para a oxidação do minério são bem conhecidos pelas pessoas versadas na técnica. Preferivelmente, a faixa de temperatura para a oxidação é de cerca de  $800^\circ\text{C}$  a cerca de  $1150^\circ\text{C}$  e mais preferivelmente de cerca de  $900^\circ\text{C}$  a cerca de  $1000^\circ\text{C}$ . A duração da oxidação será dependente da temperatura na qual a oxidação acontece e do equipamento utilizado. Esse período de tempo será rapidamente determinado por uma pessoa versada na técnica. Em temperaturas mais altas, existe um intercâmbio entre os tempos de reação e a possível sintetização do produto. Dessa forma, as temperaturas mais altas mensuráveis são menos desejadas.

[0040] Para algumas ilmenitas mais intemperiza-

das que já estão altamente oxidadas, é possível que uma forma menos eficiente do processo pode ser realizada por ustulação com temperatura alta oxidando levemente a condições essencialmente neutras (*por exemplo*, uma ustulação pode ocorrer utilizando nitrogênio ou gás natural em combustão em condições próximas das condições estequiométricas). Contudo, essa opção pode não alcançar a destruição total da ilmenita e irá provavelmente resultar em um processo de lixiviação menos efetivo após o material ustulado ter sido reduzido. Portanto, a oxidação em alta temperatura é considerada a via mais efetiva e é a de preferência, particularmente uma vez que as ilmenitas intemperizadas são pouco fornecidas. A oxidação é também preferivelmente realizada à pressão atmosférica. Exemplos de sistemas de oxidação que podem ser úteis de acordo com a presente invenção incluem, mas não estão limitados a um leito fluido ou um forno rotatório.

[0041] De acordo com essa modalidade, após a oxidação existirá a redução. Quando o minério inicial é a ilmenita, o produto da redução do minério oxidado é a ilmenita que contém rutilo residual. Dessa forma, embora como no caso da ilmenita, o minério inicial e o minério pré-tratado são ambos a ilmenita, o minério pré-tratado existe em um estado onde o ferro será mais reativo durante a lixiviação subsequente. Sem desejar estar ligado por qualquer teoria particular, acredita-se que isso é devido a maior acessibilidade do ferro para o ácido por causa da porosidade aumentada, microfissuras, *etc.*, assim como a remoção de substancialmente todo o ferro férrico, que é menos reativo do que o ferro ferroso.

[0042] O minério oxidado que foi reduzido é referenciado como "minério oxidado e reduzido", que é um exemplo de um "minério pré-tratado". Por causa desse minério pré-tratado ter sido obtido de um minério titanífero que contém substâncias que contém ferro, essas substâncias podem ser referenciadas como "substâncias contendo ferro".

[0043] Preferivelmente, a redução é realizada sob condições de forma que substancialmente todo o ferro é ferro ferroso, isto é, deseja maximizar a conversão das espécies de  $\text{Fe}^{+3}$  para  $\text{Fe}^{+2}$ , enquanto minimiza a conversão para ferro metálico. Embora em muitas aplicações, de forma ideal no minério pré-tratado todo o ferro será ferro ferroso, na prática, isso é difícil de ser assegurado. Como todo o ferro férrico é convertido em ferro ferroso, uma pequena quantidade do ferro ferroso será convertida em ferro metálico. Dessa forma, na prática, preferivelmente, existirá menos do que 1,0 % em peso de ferro metálico, e isso será também menos efetivamente 0% em peso de  $\text{Fe}^{+3}$  com base no peso das substâncias contendo ferro. A minimização do  $\text{Fe}^{+3}$  é importante, porque o  $\text{Fe}^{+3}$  é relativamente insolúvel em ácido sulfúrico, e a solubilidade do  $\text{Fe}^{+3}$  é próxima da solubilidade do  $\text{TiO}_2$ . A minimização do ferro metálico é também importante. A redução para o estado metálico para o ferro causa uma fraqueza da estrutura da partícula que resulta no atrito da partícula nos clorados de leito fluido. Contudo, a presença de uma quantidade residual do ferro metálico irá fornecer certos benefícios para o processo de lixiviação descrito abaixo. Portanto, preferivelmente o processo produz quantidades residuais do ferro

metálico.

[0044] A faixa de temperatura de preferência para redução está entre cerca de 800°C e cerca de 1000°C. Conforme foi discutido acima em ligação com a oxidação, existe um intercâmbio em altas temperaturas entre tempos de reação e possível sintetização do produto. Dessa forma, as temperaturas significativamente maiores devem ser evitadas. Também, uma redução muito rápida deveria ser evitada porque, assim como a presença do ferro metálico, causa o atrito da partícula quando o rutilo sintético é utilizado para a cloração de leito fluido.

[0045] Existe um número de intercâmbio adicionais para alcançar a redução ótima. Uma redução com temperatura alta de curta duração pode resultar em uma partícula onde a redução ocorreu na superfície, mas não ao longo de toda partícula. Uma redução que foi realizada por muito tempo pode resultar em um anelamento ou reforma da estrutura da partícula que forma os poros macroscópicos em oposição aos poros microscópicos mais desejados. Os poros macroscópicos tendem a ocasionar em taxas de atrito maiores nos cloradores de leito fluido.

[0046] A redução é mais preferivelmente realizada em dois estágios: (i) à temperatura de 850°C inicialmente; e (ii) em uma temperatura final entre 900°C para 950°C para o estágio final de redução, que pode ser obtido através de uma escalada rápida na temperatura. O resfriamento rápido do material após a redução é útil para conservar as imperfeições na estrutura do cristal que aumenta a reatividade do materi-

al. Preferivelmente, toda a redução ocorre aproximadamente na pressão atmosférica. Os agentes de redução de preferência incluem antracito ou carvão não betuminoso, mas outros agentes de redução são adequados, por exemplo, hidrogênio, CO, lignita e coque verde. Também, o resfriamento após redução deve ser realizado em um ambiente não oxidante, tal como gás de nitrogênio ou gás calcinado residual. Se o ambiente não for não oxidante, o material pode ser re-oxidado. Deve ser notado que temperaturas menores para a redução são possíveis quando certos agentes de redução são utilizados, mas tipicamente, não são economicamente possíveis.

[0047] Após a redução, existirá preferivelmente uma etapa de separação magnética e/ou peneiramento a fim de separar o redutor que não reagiu, ou carvão animal, partículas das partículas de minério reduzidas. O uso de separação magnética para separar as partículas sólidas é bem conhecido pelas pessoas versadas na técnica. O carvão animal que não reagiu é tipicamente reciclado para o início da etapa de redução.

[0048] Um desenvolvimento surpreendente no processo mencionado acima é que existe um nível grandemente reduzido de manganês do produto beneficiado bruto final quando os materiais oxidados são comparados com materiais não oxidados. Embora não desejando estar ligado a qualquer teoria, pode ser especulado que o manganês exibe o comportamento de lixiviação similar ao do ferro quando submetido à oxidação e à redução.

[0049] O minério pré-tratado é subsequentemente

submetido à lixiviação com ácido sulfúrico. Conforme descrito acima, o minério pré-tratado terá preferivelmente uma etapa de separação magnética antes da lixiviação. Os métodos para a lixiviação são bem conhecidos pelas pessoas versadas na técnica. De acordo com a presente invenção, o minério pré-tratado e o ácido sulfúrico são combinados para formar uma pasta na qual o ácido separa as espécies de ferro ferroso dos óxidos de titânio de forma a produzir uma fase de minério que sofreu lixiviação e uma fase líquida. O termo "pasta" significa qualquer combinação de minério pré-tratado ou minério submetido à lixiviação e ácido, incluindo, mas não limitado a uma solução, suspensão ou outra mistura. As frases "fase de minério submetido à lixiviação" e "fase de partícula bruta" conforme utilizadas na presente invenção se referem à fase que é composta dos óxidos de titânio que não foram dissolvidos no ácido. Esses óxidos de titânio podem ser referenciados como "partículas de  $TiO_2$  não dissolvidas".

[0050] A "fase líquida" compreende as substâncias que foram dissolvidas, assim como aquelas que foram reformadas e são suspensas no líquido. São geralmente ácidos, sais e partículas finas. As partículas finas serão compreendidas de ambas aquelas partículas que foram formadas da precipitação *in situ* ou cristalização de sais, assim como partículas atritadas do minério submetido à lixiviação não dissolvido. Dentro da fase líquida será "ferro ferroso submetido à lixiviação", que se refere ao ferro ferroso que foi separado do óxido de titânio. Tipicamente, a fase líquida será maior no ácido sulfúrico e sulfato de ferro, enquanto sendo relati-

vamente baixa em concentrações de outros sais dissolvidos. Exemplos desses sais incluem, mas não estão limitados a  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{VO}(\text{SO}_4)$ ,  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . A frase "partículas finas" e o termo "pó de minério" conforme utilizado na presente invenção se refere às partículas de óxidos de titânio hidratados, sulfato ferroso cristalizado e outras partículas obtidas dos materiais que originalmente são dissolvidos e subsequentemente são precipitados ou cristalizados na fase líquida e são suspensos na fase líquida. O sulfato ferroso que está dentro da fase líquida é um exemplo do ferro ferroso que sofreu lixiviação. Parte do titânio que está dentro da fase líquida pode estar em uma forma hidrolisada; esse titânio pode nominalmente estar na forma de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ . O sulfato ferroso que foi cristalizado na fase líquida pode, por exemplo, estar na forma de hidratos, por exemplo,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

[0051] Preferivelmente o ácido sulfúrico está presente em concentrações na faixa entre cerca de 5% e cerca de 50% e mais preferivelmente entre cerca de 15% e cerca de 35%. As temperaturas de lixiviação podem ser determinadas pelas pessoas versadas na técnica. Preferivelmente, a lixiviação ocorre em temperaturas na faixa de cerca de 110°C a cerca de 200°C e mais preferivelmente, de cerca de 130°C a cerca de 160°C. Também, a lixiviação irá preferivelmente ocorrer a uma pressão entre cerca de 34473,785 Pa manométricos e cerca de 1034213,55 Pa manométricos. O ácido sulfúrico pode ser de uma corrente de resíduos, tal como uma produção de sulfato ou processo de desincrustação do aço, ou de qualidade virgem, ou

uma combinação de corrente de resíduos e ácido de qualidade virgem.

[0052] A fase líquida pode ser separada da fase do minério submetida à lixiviação via qualquer método que conhecido atualmente ou que se tornará conhecido e a partir da leitura dessa divulgação se torna aparente para uma pessoa versada na técnica, será útil em conexão com a presente invenção. Os termos "separação", "separado" e "separando" se referem à recuperação de uma substância que está associada com outra substância, tal como em uma pasta, mistura ou solução, independente se a separação é através de meio físico e/ou químico. Os métodos de separação que podem ser utilizados na invenção em geral incluem, mas não estão limitados a decantação, seleção úmida, centrifugação e o uso de hidrociclones. Também por causa do pré-tratamento, um deve estar habilitado para produzir um produto de  $TiO_2$  do qual uma quantidade suficiente de ferro e outras impurezas foram removidas de forma que somente uma etapa de lixiviação seja necessária. Também, nenhuma etapa de sementeira deve ser necessária. Contudo, o processo da presente invenção não propõe nenhum impedimento para as múltiplas etapas de lixiviação, sementeiras ou o uso de separação magnética após lixiviações, devem ser desejadas.

[0053] Após separação, o minério que sofreu lixiviação é então lavado para remover os sais dissolvidos e pó de minério residual. Preferivelmente, o minério que sofreu lixiviação é processado através no mínimo de uma lavagem com agitação e decantação, possivelmente seguida por filtração

por faixa. Os métodos para lavagem são bem conhecidos pelas pessoas versadas na técnica, e a lavagem pode ser obtida com qualquer substância retirada da leitura dessa divulgação, se tornando aparente e eficaz na separação do minério que sofreu lixiviação dos sais residuais e produtos finos. Por exemplo, a lavagem pode ser acompanhada pelo uso de água e métodos de lavagem contracorrente que utilizam ácidos fracos. Ambas essas técnicas de lavagem são bem conhecidas por pessoas versadas na técnica.

[0054] As partículas de minério que sofreram lixiviação e lavagem, que são produtos de  $TiO_2$ , podem então ser utilizadas como estoque de provisão ou podem também ser processadas. A frase "produto de  $TiO_2$ " se refere a uma fração de titânio que foi isolada de um minério titanífero após algum grau de beneficiamento e pode ser utilizada diretamente em uma aplicação comercial ou também processada para uso subsequente em uma aplicação comercial. Dessa forma, o óxido de titânio que foi isolado da pasta é um produto de  $TiO_2$ . Os minérios de ilmenita, quando pré-tratados através do processo acima são facilmente beneficiados para uma concentração de 80% de  $TiO_2$  e mesmo tão alta como 97%. Porcentagens maiores podem ser obtidas pelas variações do ácido e proporções de minérios, assim como temperaturas e pressões de lixiviação. Contudo, a economia desses processos pode torná-los não possíveis. O titânio pode também ser calcinado para produzir um "produto de  $TiO_2$  calcinado".

[0055] Os produtos de  $TiO_2$  podem ser utilizados em muitas aplicações. Essas aplicações incluem, mas não estão

limitadas a serem utilizadas como um estoque de provisão do clorador, também processadas e utilizadas como um pigmento e utilizado como um catalisador.

[0056] A Figura 4 é uma representação da oxidação, redução e lixiviação de um minério titanífero. Conforme descrito na figura, um minério titanífero, 54, é oxidado na presença do ar, 55, e em alguns casos, O<sub>2</sub> suplementar, 56. Os gases, também conhecidos como gases residuais, são produzidos, 57, assim como um minério oxidado que contém ferro férrico, 58. Esse minério oxidado é subsequentemente reduzido na presença de um agente de redução, 59, e resfriado em uma atmosfera não oxidante. A redução irá produzir gases, 60, e um minério reduzido no qual substancialmente todo o ferro é ferro ferroso, 61.

[0057] Esse minério reduzido, que é um minério oxidado e reduzido, é então submetido a um processo de lixiviação na presença de calor, que irá tipicamente estar na forma de vapor, 62, e o ácido que pode ser virgem ou reciclado, 63. O ácido residual, tal como ácido de resíduo de sulfato pode ser também adicionado, 64. O produto de lixiviação será uma fase de minério que sofreu lixiviação e uma fase líquida, 65.

[0058] A fase de minério que sofreu lixiviação e a fase líquida são separadas entre si, gerando um produto beneficiado não lavado, 66, e uma fase líquida, 67. O produto beneficiado não lavado pode então ser lavado pela adição de água, 68. Isso gera um minério que sofreu lixiviação e foi lavado, 69, assim como o líquido de lavagem residual, 70. O

minério que sofreu lixiviação e foi lavado, que é um produto de  $TiO_2$  pode ser utilizado como um estoque de provisão, 71, ou foi submetido à calcinação, 72, que preferivelmente ocorre a uma temperatura entre cerca de  $600^\circ C$  e cerca de  $900^\circ C$ , na presença de calor, que pode, por exemplo, estar na forma de gás natural em combustão, 73. A calcinação irá produzir um produto de  $TiO_2$  calcinado, que também pode ser referenciado como um produto beneficiário terminado ou comercialmente como um rutilo sintético, 74, e emite subprodutos gasosos ou gases residuais, 75. A temperatura na qual a descarga da lixiviação ocorre pode variar de acordo com a restrição do equipamento a jusante e deve preferivelmente estar acima do ponto de cristalização da forma septaidratada do sulfato de ferro. Isso irá deter o sulfato de ferro da cristalização nas partículas de  $TiO_2$  que sofreram lixiviação. Também, a cristalização do sulfato de ferro ou da solução é facilitada para a cristalização a vácuo quando o líquido original é aquecido.

[0059] Em uma segunda modalidade, as etapas de pré-tratamento e lixiviação descritas acima são seguidas, mas os produtos de  $TiO_2$  são obtidos da fase líquida. Pela separação das partículas finas da fase líquida, também conhecido como o líquido original, os produtos de óxido de titânio podem ser recuperados e que podem ser utilizados em vários processos de pigmentação. Quando os pós de minério são inicialmente separados, eles podem estar na forma de um bolo e dessa forma referenciados como um "bolo de pó de minério". Essas partículas de  $TiO_2$  finas podem, por exemplo, ser recuperadas como hidrolisado para catálise ou para uso em fábrica de sul-

fato ou calcinadas para produzir um pigmento com baixo grau. Os métodos para separação das partículas finas suspensas em um líquido são bem conhecidos das pessoas versadas na técnica. Qualquer um desses métodos conhecidos ou os métodos que são conhecidos e aqueles que serão conhecidos a partir da leitura dessa divulgação, se tornarem aparentes, serão úteis em conexão com a presente invenção e poderão ser utilizados. Exemplos desses métodos incluem, mas não estão limitados à floculação, centrifugação e filtração. Após a recuperação do dióxido de titânio do pó de minério, preferivelmente o pó de minério pode ser lavado para remover os sais residuais e outras substâncias indesejáveis.

[0060] Durante a remoção do pó de minério da fase líquida, que é preferivelmente acompanhada por filtração, as partículas finas de  $TiO_2$  podem ser precipitadas com sulfato de ferro cristalizado. Essas partículas de  $TiO_2$  finas que foram precipitadas com sulfato de ferro e removidas do líquido original, devem então ser separadas do sulfato de ferro. Para obter isso, as partículas finas são suspensas em água ou ácido diluído para dissolver os sais de sulfato de ferro. Preferivelmente, isso será acompanhado pela formação novamente de pasta do pó de minério e dissolvendo os sais de sulfato de ferro em um ácido diluído. Após a formação novamente da pasta, ocorre a recuperação das partículas de  $TiO_2$ , preferivelmente através de filtração. As partículas finas de óxido de titânio recuperadas são lavadas após filtração. Essas partículas finas podem ser utilizadas como um estoque de provisão potencial para um processo de pigmentação ou um processo

de catálise. Exemplos de ácidos úteis em conexão com essa etapa da presente invenção incluem, mas não estão limitados a uma solução a 1% a 5% de ácido sulfúrico. Outras opções para lavagem incluem, por exemplo, a utilização de HCl diluído ou ácido fosfórico. O ácido sulfúrico é o ácido de preferência, porque é relativamente barato e pode ser reciclado para cristalização.

[0061] A recuperação de um produto de  $TiO_2$  a partir do  $TiO_2$  não dissolvido pode ser utilizada em combinação com a recuperação de um produto de  $TiO_2$  da fase líquida. Quando esses métodos são utilizados em combinação, o produto de  $TiO_2$  que é recuperado a partir do  $TiO_2$  não dissolvido pode ser referenciado como um "primeiro produto de  $TiO_2$ " e o  $TiO_2$  que é recuperado da fase líquida pode ser referenciado como um "segundo produto de  $TiO_2$ ". Contudo, o uso dos termos "primeiro" e "segundo" não têm a finalidade de sugerir que um produto deve ser obtido antes do outro. O primeiro produto de  $TiO_2$  e o segundo produto de  $TiO_2$  podem ser calcinados juntos para formar um produto de rutilo sintético.

[0062] De acordo com a terceira modalidade da presente invenção, os agentes de lixiviação podem ser utilizados para tratar os minérios titaníferos e reciclados a fim de aumentar a eficiência de obtenção dos produtos de  $TiO_2$  dos minérios titaníferos que contêm ferro. Esses minérios titaníferos são preferivelmente pré-tratados. Um "agente de lixiviação" é uma substância que retira uma substância, tal como ferro fora dos poros de uma segunda substância, tal como dióxido de titânio e libera aquela segunda substância. Conforme

descrito acima, com relação aos minérios titanífero que contêm ferro, quando o ácido sulfúrico é utilizado como um agente de lixiviação, o ferro é removido do dióxido de titânio, e uma parte significativa do dióxido de titânio permanece não dissolvida pelo agente de lixiviação. O termo "tratar" conforme utilizado na presente invenção significa separar o ferro do titânio no minério titanífero.

[0063] As partículas não dissolvidas que são obtidas onde um agente de lixiviação é utilizado podem ser referenciadas como sendo "partículas brutas".

[0064] A fase líquida irá compreender partículas contendo ferro e preferivelmente as partículas contendo titânio atritadas e precipitadas. Conforme descrito acima, ambos os tipos de partículas podem ser referenciadas como partículas finas. Além de conter partículas finas, a fase líquida irá conter também sais de ferro dissolvidos, que são referenciados como sendo "sais de ferro dissolvidos", assim como uma quantidade relativamente pequena de sais de titânio. Ambas as partículas contendo ferro que são pó de minério, assim como os sais de ferro dissolvidos são espécies de sulfato de ferro. Conjuntamente, as partículas finas que contêm ferro e os sais de ferro dissolvidos são referenciadas, na presente invenção, como sendo "o ferro contido na fase líquida". Conjuntamente, as partículas finas que contêm titânio e os sais de titânio dissolvidos são referenciadas na presente invenção como sendo "o titânio contido na fase líquida".

[0065] O resíduo da lixiviação pode ser recuperado e reciclado para uso em lixiviações subsequentes. Prefe-

rivelmente, o agente de lixiviação será ácido sulfúrico, mas qualquer substância que uma pessoa versada na técnica determina como sendo apropriada para a separação do ferro do titânio pode ser utilizada. Em um processo mais simples, os sais dissolvidos são cristalizados na presença das partículas finas e então separadas do ácido, que é reciclado. Nesse método, quando as partículas finas não são removidas antes da cristalização, atuam como "sementes" potenciais para a cristalização do sulfato de ferro. O uso de sementes é bem conhecido por pessoas versadas na técnica.

[0066] Em uma sub-modalidade de preferência, o ácido que é virgem ou reciclado pode ser utilizado para tratar um primeiro minério titanífero que contém ferro. As partículas brutas podem, por exemplo, ser removidas, e o ácido pode, então, ser recuperado através da separação do ácido das partículas finas e subsequentemente cristalização e separação do ácido dos sais de ferro. Esse ácido pode subsequentemente ser reciclado para tratar um segundo minério titanífero que contém ferro. A frase "primeiro minério titanífero" é utilizada para se referir a um minério que é tratado com ácido então subsequentemente convertido em um produto de  $TiO_2$ . A frase "segundo minério titanífero" é utilizada na presente invenção para se referir a um minério titanífero que está sendo lixiviado após o primeiro minério titanífero ter sido lixiviado e que é lixiviado com ácido que foi recuperado do agente de lixiviação do primeiro minério titanífero. Dessa forma, o ácido pode ser reciclado e utilizado em um segundo minério titanífero que pode ser diferente do primeiro minério titaní-

fero. Tipicamente, pode-se recuperar e reciclar o ácido que está em uma concentração entre cerca de 8% e cerca de 18%. Contudo, é de preferência que a concentração seja tão alta quanto possível. Quando as etapas de pré-tratamento mencionadas acima são utilizadas, o primeiro minério titanífero será preferivelmente necessário para ser lixiviado somente uma vez, entretanto, o ácido recuperado poderia na teoria ser utilizado para realizar uma segunda lixiviação no mesmo minério.

[0067] Várias variações menores existem com relação a esse processo, incluindo se haverá recuperação das partículas finas antes ou após a cristalização. A remoção das partículas finas antes da cristalização pode ser realizada de acordo com a modalidade discutida acima. Contudo, independente das partículas finas serem recuperadas antes da cristalização, o conceito básico é o de cristalizar e remover o sulfato de ferro e outros sais, tais como  $MgSO_4$ ,  $MnSO_4$ ,  $VO(SO_4)$ ,  $Zr(SO_4)_2$  e  $Al_2(SO_4)_3$  da fase líquida. A quantidade dos sais particulares que irão cristalizar irá em parte depender da concentração dos óxidos elementares correspondentes no minério original, assim como a sua capacidade de lixiviação.

[0068] A remoção do sulfato de ferro e sua água de hidratação da fase líquida permite a reconcentração do ácido nos líquidos residuais e a reciclagem do ácido para o processo de lixiviação. A forma do sulfato de ferro cristalizado irá depender da escolha das condições de processamento, mas poderia, por exemplo, ser qualquer uma das seguintes formas: septaidratado ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ), tetraidratado ( $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ ) ou

monidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), com caparrosa verde ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) sendo a forma de mais preferência por causa do seu alto nível de remoção de água, cinética de cristalização, e a sua ampla aceitação como uma água de estoque de provisão de tratamento.

[0069] A cristalização é bem conhecida pelas pessoas versadas na técnica e qualquer forma de cristalização que é agora conhecida ou que se tornará conhecida e que a partir da leitura dessa divulgação se tornará aparente e útil e em conexão com a presente invenção pode ser utilizada. A cristalização pode, por exemplo, ser realizada em conexão com uma etapa de evaporação. Os exemplos de cristalização incluem cristalização a frio e salgadura com, por exemplo, ácido sulfúrico ou sulfato de ferro monoidratado, e cristalização a vácuo e/ou uso de fluidos de resfriamento com baixa temperatura (*por exemplo*, refrigeração), que são as de maior preferência.

[0070] A adição de ácido sulfúrico virgem ou residual na etapa de cristalização pode apresentar uma melhora significativa na remoção do sulfato de ferro dos líquidos residuais antes da reciclagem. A adição de ácido mais concentrado ou sais com relativamente baixa hidratação (*por exemplo*, sulfato de ferro monoidratado) durante a cristalização torna o sulfato de ferro menos solúvel e facilita a sua remoção.

[0071] O processo acima para o tratamento de resíduos altera significativamente a economia de um processo de lixiviação ácida. Através da reciclagem ácida mais do que o novo ácido adquirido, os custos de estoque de provisão para

realizar a lixiviação são significativamente reduzidos. De forma similar, os custos de tratamento de resíduos são significativamente reduzidos.

[0072] Os produtos de sulfato de ferro que são cristalizados podem ser recuperados e também processados conforme necessário e utilizado em aplicações comerciais, tais como em quaisquer aplicações nas quais é conhecido por utilizar óxidos de ferro, tais como aplicações de pigmentação, catalítica, magnética, horticultura e ração. Os métodos para produção de um óxido de ferro a partir de sulfato de ferro são bem conhecidos por pessoas versadas na técnica. Os sais de sulfato de ferro podem também ser utilizados para o tratamento de água.

[0073] A lixiviação e reciclagem mencionadas acima dos agentes de lixiviação não estão limitadas aos processos de lixiviação envolvendo a ilmenita. Os líquidos residuais que podem ser produzidos através de um processo de lixiviação ácida poderiam ser de quaisquer outros materiais titaníferos, tais como escórias, ou minérios, tais como anatase Brasileiro, anatase Peruviano, ilmenitas Perovskita e alteradas, *por exemplo*, arizonita, minério ilmenita-hematita ou leucóxeno. As ilmenitas maciças poderiam ser também um estoque de provisão potencial. Contudo, as ilmenitas do tipo areia de praia são as de preferência. Também, a corrente residual preferivelmente se origina de uma lixiviação de ácido sulfúrico de qualquer tipo do material contendo titânio que poderia também conter relativamente grandes quantidades de sais de sulfato cristalizável, tal como ferro, assim como ou-

tras impurezas. Os ácidos de desincrustação de resina de aço que contêm ácido sulfúrico podem ser utilizados como fontes de ácido sulfúrico.

[0074] Um resumo de diagrama de bloco da cristalização com opção de pó de minério da invenção é apresentado esquematicamente na Figura 2. Conforme a figura representa, um minério titanífero que contém ferro, 17, pode ser submetido à lixiviação para expor o mesmo ao ácido sulfúrico virgem e/ou residual, 18 e/ou 19 respectivamente e produzir uma pasta de estoque de provisão de produto lixiviado, e uma fase líquida que contém ácido, sais e pó de minério, 20. Esses produtos podem ser separados, produzindo um produto beneficiado não lavado, 21, e uma fase líquida contendo os ácidos do líquido original, sais do líquido original e pó de minério do líquido original, 22. Os produtos beneficiados não lavados podem ser submetidos a uma lavagem com, por exemplo, água, 25, para produzir um produto beneficiado lavado, 24, e uma corrente de lavagem, 23. O produto beneficiado lavado pode mais tarde ser calcinado, 24. A fase líquida, pode ser submetida à cristalização, 22. A corrente de lavagem, 23, pode ser drenada até neutralização, 27, ou submetida até a cristalização, 32. Durante a cristalização, o ácido sulfúrico virgem e/ou residual pode ser adicionado, 30 e/ou 31. Como um resultado da cristalização,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  assim como partículas finas hidratadas e atritadas podem ser removidas, 29, deixando o ácido reconcentrado para ser reciclado para o estágio de lixiviação, 26. Dependendo das condições de processo e do formato do sistema de cristalização,

pode existir também uma drenagem para neutralização da etapa de cristalização, 28.

[0075] As modalidades descritas acima podem ser utilizadas em combinação. Por exemplo, o método para a recuperação de produtos de titânio do pó de minério pode ser utilizado em combinação com a reciclagem de ácido. Dessa forma, pode existir uma recuperação do pó de minério com a reciclagem de ácido conforme representada na Figura 3. Sob essa modalidade, o minério titanífero, que pode ser reduzido ou de forma pré-tratado, 33, é combinado com ácido sulfúrico virgem, 34, e/ou ácido sulfúrico residual, 35, para formar uma pasta contendo uma fase de minério lixiviado e uma fase líquida contendo ácido, sais e pó de minério, 36. A pasta entra com uma etapa de separação, tal como decantação ou sendo submetido a um hidrociclone, e produz ácido do líquido original, sais do líquido original e pó de minério do líquido original, 37, assim como um produto beneficiado não lavado, 38. O produto beneficiado não lavado pode então ser lavado com água, 39, para produzir o produto beneficiado que pode ser enviado para calcinação, 40, assim como correntes de lavagem, 41. As correntes de lavagem podem ser esgotadas até a neutralização, 42, ou alimentadas como um solvente para a dissolução do pó de minério, 43. A fase líquida (contendo o ácido, sais e pó de minério do líquido original), que foi separada, 37, é submetida ao processo de separação das partículas finas, (por exemplo, filtração), deixando o ácido e sais serem enviados para a cristalização, 44, enquanto o pó de minério é enviado para a dissolução, 45.

[0076] O líquido lixiviado, que é a fase líquida com o pó de minério removido é enviado para cristalização 44, e o teor de ácido é subsequentemente reciclado para uma segunda lixiviação, 46. O pó de minério é enviado para um tanque de dissolução onde o ácido diluído (preferivelmente das lavagens, 43) é adicionado para dissolver os sulfatos de ferro. O pó de minério é subsequentemente colocado através de uma etapa de separação, 47, onde existe separação dos sulfatos de ferro dissolvidos (preferivelmente através de floculação ou filtração), 48, dos sulfatos de ferro dissolvidos, que são enviados para serem cristalizados ou neutralizados, 49. O pó de minério de titânio é recuperado como hidrolisado para uso de fábrica do sulfato, ou uso de catalisador, ou calcinado para produzir pó de minério de rutilo sintético que pode ser vendido como pigmento com baixo grau.

[0077] A cristalização pode ser facilitada pela adição de ácido sulfúrico virgem, 50, e/ou ácido sulfúrico residual, 51. Como um resultado de cristalização, é produzido o ácido reconcentrado que pode ser reciclado, 46, o ácido residual que é esgotado até a neutralização, 52, e produtos de sulfato de ferro, tais como produtos de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 53, que podem ser descartados ou utilizados em aplicações comerciais.

[0078] A escolha da opção do pó de minério, por exemplo, a sua recuperação ou cristalização irá predominar e irá depender da quantidade e qualidade de pó de minério de  $\text{TiO}_2$  que são produzidas através de um processo de lixiviação particular conforme comparado com os custos variável e capi-

tal associados com o pó de minério de  $\text{TiO}_2$  reivindicado. A qualidade desejada do coproduto do sulfato de ferro irá também ser uma consideração.

#### EXEMPLOS

[0079] Os seguintes exemplos são estabelecidos como modalidades de preferência da invenção. Essas modalidades são meramente ilustrativas e não têm a finalidade e não devem ser construídas para limitar a invenção de qualquer forma.

#### Exemplo Experimental nº1: Pré-Tratamento de Oxidação/Redução sem Semeadura

[0080] A matéria-prima ilmenita da composição mostrada na Tabela 1 foi oxidada à temperatura de  $900^\circ\text{C}$  durante 1 hora e  $960^\circ\text{C}$  por um período adicional de uma hora. A análise XRD realizada após a oxidação mostrou a presença de pseudobruquita com nenhum traço de ilmenita. A ilmenita oxidada foi subsequentemente reduzida à temperatura de  $850^\circ\text{C}$  durante 1 hora e  $900^\circ\text{C}$  por um período adicional de 1,5 horas com carvão antracito. A ilmenita reduzida foi então resfriada sob uma atmosfera inerte e separada do carvão animal via separação magnética. A análise da amostra reduzida apresentou < 0,5% de ferro metálico. A quantidade de 379,5 gramas da ilmenita reduzida foi colocada em uma autoclave e lixiviada em um ácido residual contendo 1784 gramas de ácido sulfúrico 25% e  $\text{FeSO}_4$  10% à temperatura de  $140^\circ\text{C}$  durante 5 horas. A mistura foi descarregada do autoclave a uma temperatura de  $105^\circ\text{C}$  a  $107^\circ\text{C}$  e o líquido original da lixiviação e o pó de minério foram separados por decantação do minério lixiviado. O miné-

rio recuperado foi subseqüentemente lavado e calcinado a temperatura de 850°C para produzir rutilo sintético com grau bruto contendo TiO<sub>2</sub> 96,5% (Tabela 1).

[0081] O líquido original acima e o pó de minério foram separados enquanto o líquido ainda estava quente via filtração a vácuo. O peso em base úmida do pó de minério lixiviado foi de 307 gramas. A torta de pó de minério foi seca e queimada até a formação de cinzas, e a sua composição determinada via XRF (Tabela 1). A torta de pó de minério foi filtrada de forma relativamente fácil em 20 minutos, conforme comparado com os exemplos experimentais n°2 e n°4 abaixo, onde cada um necessitou de várias horas. Os resultados da produção para ambas as frações bruta e fina desse experimento são mostrados na Tabela 5.

Exemplo Experimental n°2: Pré-Tratamento de Redução com Semeadura, sem Oxidação

[0082] Uma matéria-prima de ilmenita idêntica àquela mostrada na Tabela 2 foi reduzida à temperatura de 850°C durante 1 hora e 900°C por um período adicional de 1,5 horas com carvão antracito. A ilmenita reduzida foi então resfriada sob uma atmosfera inerte e separada do carvão animal via separação magnética. A análise da amostra reduzida apresentou < 0,5% de ferro metálico. A quantidade de 253 gramas da ilmenita reduzida e as sementes de sulfato de Ti 1,8% foram colocadas em um autoclave e lixiviadas em um ácido residual contendo 1189 gramas de ácido sulfúrico 25% e FeSO<sub>4</sub> 10% à temperatura de 140°C durante 5 horas. A mistura foi descarregada da autoclave a uma temperatura de 105°C a 107°C

e o líquido original da lixiviação e o pó de minério foram separados por decantação do minério lixiviado. O minério foi subsequentemente lavado e calcinado a temperatura de 850°C para produzir rutilo sintético com grau bruto contendo TiO<sub>2</sub> 89,5% (Tabela 2).

[0083] O líquido original acima e o pó de minério foram separados via filtração a vácuo. A filtração foi especialmente difícil, requerendo várias horas (devido mais provavelmente ao ofuscamento do meio de filtração do material de sementeira na lixiviação). O peso em base úmida do pó de minério lixiviados foi de 116 gramas. A torta de pó de minério foi seca e queimada até a formação de cinzas, e a sua composição determinada via XRF (Tabela 2). Os resultados da produção para ambas as frações bruta e fina desse experimento são mostrados na Tabela 5.

Exemplo Experimental nº3: Pré-Tratamento de Redução sem Sementeira, sem Oxidação

[0084] Uma matéria-prima de ilmenita idêntica àquela mostrada na Tabela 3 foi reduzida à temperatura de 850°C durante 1 hora e 900°C por um período adicional de 1,5 horas com carvão antracito. A ilmenita reduzida foi então resfriada sob uma atmosfera inerte e separada do carvão animal via separação magnética. A análise da amostra reduzida apresentou < 0,5% de ferro metálico. A quantidade de 232 gramas da ilmenita reduzida foi colocada em um autoclave e lixiviada em um ácido residual contendo 1089 gramas de ácido sulfúrico 25% e FeSO<sub>4</sub> 10% à temperatura de 140°C durante 5 horas. A mistura foi descarregada do autoclave a uma temperatu-

ra de 105°C a 107°C e o líquido original da lixiviação e o pó de minério foram separados por decantação do minério lixiviado. O minério foi subsequentemente lavado e calcinado a temperatura de 850°C para produzir rutilo sintético com grau bruto contendo  $\text{TiO}_2$  89,6% (Tabela 3).

[0085] O líquido original acima e o pó de minério foram separados enquanto o líquido ainda estava quente via filtração a vácuo. O peso em base úmida do pó de minério lixiviado foi de 161 gramas. A torta do pó de minério foi seca e queimada até a formação de cinzas, e sua composição determinada via XRF (Tabela 3). A torta de pó de minério foi filtrada de forma relativamente fácil comparada com os exemplos experimentais n°2 e n°4, embora não como no exemplo n°1 acima. Os resultados da produção para ambas as frações bruta e fina desse experimento são mostrados na Tabela 5.

#### Exemplo Experimental n°4: Pré-Tratamento de Oxidação/Redução com Semeadura

[0086] Uma matéria-prima de ilmenita idêntica àquela mostrada na Tabela 4 foi oxidada à temperatura de 900°C durante 1 hora e 960°C por um período adicional de uma hora. A análise XRD realizada após a oxidação mostrou a presença de pseudobruquita com nenhum traço de ilmenita. A ilmenita oxidada foi subsequentemente reduzida a temperatura de 850°C durante 1 hora e 900°C por um período adicional de 1,5 horas com carvão antracito. A ilmenita reduzida foi então resfriada sob uma atmosfera inerte e separada do carvão animal via separação magnética. A análise da amostra reduzida apresentou < 0,5% de ferro metálico. A quantidade de 253 gra-

mas da ilmenita reduzida e sementes de sulfato de Ti 1,9% foi colocada em um autoclave e lixiviada em um ácido residual contendo 1189 gramas de ácido sulfúrico 25% e  $\text{FeSO}_4$  10% a temperatura de  $140^\circ\text{C}$  durante 5 horas. A mistura foi descarregada do autoclave a uma temperatura de  $105^\circ\text{C}$  a  $107^\circ\text{C}$  e o líquido original da lixiviação e o pó de minério foram separados por decantação do minério lixiviado. O minério foi subsequentemente lavado e calcinado a temperatura de  $850^\circ\text{C}$  para produzir rutilo sintético com grau bruto contendo  $\text{TiO}_2$  96,0% (Tabela 4).

[0087] O líquido original acima e o pó de minério foram separados via filtração a vácuo. Similar ao exemplo nº2, a filtração foi especialmente difícil, requerendo várias horas (devido mais provavelmente a um ofuscamento do meio de filtração do material de semente no agente de lixiviação). O peso em base úmida do pó de minério lixiviado foi de 140 gramas. A torta de pó de minério foi seca e queimada até a formação de cinzas, e sua composição determinada via XRF (Tabela 4). Os resultados da produção para ambas as frações bruta e fina desse experimento são mostrados na Tabela 5.

#### Exemplos Experimentais 1-4: Resumo

[0088] Deve estar claro a partir dos dados abaixo que o uso do pré-tratamento de oxidação/redução significativamente melhora a qualidade do produto de rutilo sintético. Os experimentos nº1 e nº4 apresentaram uma média 6,75% maior em % de  $\text{TiO}_2$  para a fração bruta.

[0089] O uso das sementes com base na lixiviação foi considerado por produzir os problemas de filtração que

poderiam impactar gravemente a separação do produto beneficiado do líquido original e pó de minério, assim como a separação do pó de minério do líquido original antes da cristalização. A perda de produção do uso de semente está provavelmente correlacionada com a quantidade relativamente alta de  $TiO_2$  coloidal contido nos lotes semeados versus os lotes não semeados. O  $TiO_2$  coloidal foi provavelmente perdido durante as operações de separação e lavagem. Contudo, a diferença na produção entre os lotes semeados e não semeados é surpreendente, fornecido o tempo de lote longo (5 horas) no reator de lixiviação, o que pode permitir que o  $TiO_2$  coloidal cresça significativamente.

[0090] O procedimento de laboratório para separação tem a finalidade de simular alguns dos tipos de separação mais comercialmente desejáveis, isto é, hidrociclones, estabelecimento rápido, etc. Claramente, o uso da combinação única da invenção de resultados de pré-tratamento e lixiviação de sulfato em melhoras surpreendentes de processamento separações a jusante e produção de pó de minério lixiviado reduzido (aspectos que não parecem estar relacionados com a lixiviação com HCl). Essas melhoras minimizam muito os custos de equipamento de separação para escala em operações comerciais.

[0091] A eficiência da lixiviação melhorada de manganês quando utilizando o processo de pré-oxidação é notável. As eficiências de lixiviação do manganês foram de 97,4% e 96,3% para os exemplos n°1 e n°4, respectivamente. Para os exemplos n°2 e n°3, que não utilizaram o uso de pré-oxidação,

as eficiências de lixiviação foram de 88,8% e 90,0%, respectivamente.

Tabela 1: Pré-tratamento de Oxidação & Redução sem Semeadura

<b>Espécies</b>	<b>Minério</b>	<b>Rutilo Sintético</b>	<b>Pó de Minério sob a forma de cinzas</b>
TiO <sub>2</sub>	57,81%	96,50%	29,90%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,57%	2,02%	67,29%
FeO	10,02%	0,00%	0,00%
SiO <sub>2</sub>	1,77%	1,70%	0,52%
ZrO <sub>2</sub>	0,06%	0,10%	0,07%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,91%	0,59%	0,20%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07%	0,11%	0,12%
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15%	0,25%	0,05%
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09%	0,21%	0,02%
MnO	1,39%	0,07%	1,75%
MgO	0,15%	0,01%	0,07%
CaO	0,02%	0,01%	0,01%

Tabela 2: Pré-tratamento de Redução com Semeadura

<b>Espécies</b>	<b>Minério</b>	<b>Rutilo Sintético</b>	<b>Pó de Minério sob a forma de cinzas</b>
TiO <sub>2</sub>	57,81%	89,51%	45,53%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,57%	10,29%	51,87%
FeO	10,02%	0,00%	0,00%
SiO <sub>2</sub>	1,77%	0,94%	0,89%

ZrO <sub>2</sub>	0,06%	0,12%	0,07%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,91%	0,49%	0,20%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07%	0,07%	0,07%
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15%	0,23%	0,09%
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09%	0,17%	0,05%
MnO	1,39%	0,28%	1,21%
MgO	0,15%	0,05%	0,01%
CaO	0,02%	0,01%	0,01%

Tabela 3: Pré-tratamento de Redução sem Semeadura

<b>Espécies</b>	<b>Minério</b>	<b>Rutilo Sintético</b>	<b>Pó de Minério sob a forma de cinzas</b>
TiO <sub>2</sub>	57,81%	89,56%	38,30%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,57%	9,88%	59,15%
FeO	10,02%	0,00%	0,00%
SiO <sub>2</sub>	1,77%	0,88%	0,52%
ZrO <sub>2</sub>	0,06%	0,12%	0,07%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,91%	0,37%	0,20%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07%	0,08%	0,11%
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15%	0,23%	0,07%
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09%	0,19%	0,03%
MnO	1,39%	0,26%	1,47%
MgO	0,15%	0,02%	0,07%
CaO	0,02%	0,01%	0,01%

Tabela 4: Pré-tratamento de Oxidação & Redução com Semeadura

<b>Espécies</b>	<b>Minério</b>	<b>Rutilo Sintético</b>	<b>Pó de Minério sob a forma de cinzas</b>
TiO <sub>2</sub>	57,81%	95,99%	35,20%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,57%	3,18%	60,75%
FeO	10,02%	0,00%	0,00%
SiO <sub>2</sub>	1,77%	1,70%	1,99%
ZrO <sub>2</sub>	0,06%	1,10%	0,07%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,91%	0,53%	0,18%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07%	0,09%	0,10%
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15%	0,24%	0,06%
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09%	0,19%	0,03%
MnO	1,39%	0,10%	1,56%
MgO	0,15%	0,01%	0,05%
CaO	0,02%	0,02%	0,01%

Tabela 5: Resultados de Produção

<b>Exemplo nº</b>	<b>Produção Bruta</b>	<b>Produção de Pó de Minério</b>	<b>Produção Total</b>
1 - Pré-tratamento de Oxidação/Redução sem Semeadura	84,69%	14,71%	99,40%
2 - Pré-tratamento de Redução com Semeadura	84,43%	10,97%	95,40%
3 - Pré-tratamento de Redução sem Semeadura	82,23%	17,04%	99,28%
4 - Pré-tratamento de Oxidação/Redução com Semeadura	84,40%	11,35%	95,75%

Exemplo Experimental nº 5

[0092] A fase líquida, composta do líquido original e pó de minério do Exemplo 1, foi separada, enquanto o líquido ainda estava quente, via filtração à vácuo. O peso base em úmida do pó de minério lixiviado foi de 307 gramas. A torta de pó de minério foi seca e queimada até a formação de cinzas, e sua composição determinada via XRF (Tabela 6). O líquido original filtrado foi deixado por toda a noite em um bécher aberto a temperatura de 21°C. No dia seguinte, o líquido original restante (797,5 gramas) foi decantado do bécher e pesado assim como os cristais de caparrosa verde (408 gramas) que se formaram durante a noite. Ambas as amostras foram submetidas à análise. A análise da cristalização do líquido original foi de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 22,7% e FeSO<sub>4</sub> 12,2%.

[0093] Dos dados acima, é fácil visualizar que com pequenos ajustes a cristalização a vácuo e com pequenas quantidades da composição de novos ácidos que a cristalização de líquido original pode ser feita quase da mesma forma para o líquido lixiviado original e pode ser reciclado para a etapa de lixiviação. Adicionalmente, o pó de minério, que contém uma quantidade estimada de 142 gramas de sulfato ferroso e 23 gramas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pode ser lavado em 800 gramas de água ou lavagens para fornecer uma solução de FeSO<sub>4</sub> 15% e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,4% que pode ser ou neutralizada ou enviada para cristalização a vácuo para se tornar parte dos líquidos de reciclagem/composição.

[0094] O caso acima é a opção de "cristalização com recuperação de pó de minério". Notar que o uso de pré-

tratamento no exemplo n° 1 faz a separação do pó de minério e do líquido original facilmente para a opção de recuperação do pó de minério. A versão mais simples do processo poderia envolver a liberação do pó de minério acima com o líquido original e a colocação do líquido original quente sob vácuo. O pó de minério poderia servir como material de semeadura para os cristais a medida que se forma no líquido original. Não poderia existir nenhuma publicação com adição de água para lavar o pó de minério e nenhuma corrente de  $\text{FeSO}_4$  15% para enviar para a cristalização.

[0095] O exemplo acima auxilia ilustrar a natureza do único processo. A água necessária para dissolver o pó de minério de  $\text{FeSO}_4$  é essencialmente a quantidade de água necessária para lavar o produto beneficiado. Uma fábrica projetada de acordo com tal processo poderia possuir pouco efluente no lugar de uma pequena corrente de drenagem para remover a formação de impurezas e relativamente pouco uso de entrada de energia na cristalização a vácuo. (Nenhum calor foi aplicado para evaporar a quantidade necessária de água. O calor veio inteiramente do líquido original lixiviado e o calor de cristalização do sulfato de ferro. Somente um vácuo foi aplicado para concentrar e cristalizar). É ilustrado pelo Exemplo n°6 abaixo que o processo é flexível e pode ser adaptado para condições menos propícias.

[0096] O Exemplo Experimental n°5 demonstra um dos aspectos mais surpreendentes da invenção - as maiores temperaturas da água de hidratação de caparrosa e a maior entrada do líquido original do processo de lixiviação permite a

invenção reconcentrar o ácido de forma mais barata e ainda aceita a maioria dos líquidos de lavagem de outras porções do processo. Isso permite que um efluente relativamente pequeno de uma fábrica seja utilizado no lugar de uma drenagem para a remoção de impurezas.

#### Exemplo Experimental nº6

[0097] A fase líquida ou o líquido original e pó de minério do Exemplo nº2 foram separados via filtração a vácuo após o líquido ter resfriado (a lixiviação acima causou um ofuscamento do meio de filtração devido provavelmente ao material de sementeira). O peso em base úmida do pó de minério lixiviado foi de 116 gramas. A torta de pó de minério foi seca e queimada até a formação de cinzas e sua composição determinada via XRF (Tabela 7). O líquido original filtrado foi deixado por toda a noite em um bécher aberto à temperatura de 21°C. No dia seguinte, o líquido original restante (808 gramas) foi decantado do bécher e pesado assim como os cristais caparrosa (212 gramas) que se formaram por toda a noite. Ambas as amostras foram submetidas à análise. A análise da cristalização do líquido original foi de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  16,5% e  $\text{FeSO}_4$  12,4%.

[0098] Os dados acima mostram a importância de evaporação para o processo de reciclagem do ácido e o efeito de adição dos materiais de sementeira para a lixiviação. (A solução de sementeira aumentou o teor de água em 225 gramas). Esse tipo do processo de lixiviação poderia ser mais provavelmente um candidato para a opção de "cristalização com pó de minério" descrita abaixo. Os custos de energia poderiam

ser maiores do que aqueles para o exemplo n°5 acima.

Tabela 6

<b>Espécies</b>	<b>Minério</b>	<b>Rutilo Sintético</b>	<b>Pó de Minério sob a forma de cinzas</b>
TiO <sub>2</sub>	57,81%	96,50%	29,90%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,57%	2,02%	67,29%
FeO	10,02%	0,00%	0,00%
SiO <sub>2</sub>	1,77%	1,70%	0,52%
ZrO <sub>2</sub>	0,06%	0,10%	0,07%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,91%	0,59%	0,20%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07%	0,11%	0,12%
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15%	0,25%	0,05%
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09%	0,21%	0,02%
MnO	1,39%	0,07%	1,75%
MgO	0,15%	0,01%	0,07%
CaO	0,02%	0,01%	0,01%

Tabela 7

<b>Espécies</b>	<b>Minério</b>	<b>Rutilo Sintético</b>	<b>Pó de Minério sob a forma de cinzas</b>
TiO <sub>2</sub>	57,81%	89,51%	45,53%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,57%	10,29%	51,87%
FeO	10,02%	0,00%	0,00%
SiO <sub>2</sub>	1,77%	0,94%	0,89%
ZrO <sub>2</sub>	0,06%	0,12%	0,07%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,91%	0,49%	0,20%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07%	0,07%	0,07%
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15%	0,23%	0,09%

Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09%	0,17%	0,05%
MnO	1,39%	0,28%	1,21%
MgO	0,15%	0,05%	0,01%
Cão	0,02%	0,01%	0,01%

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de produto de  $TiO_2$  a partir da fase líquida do processo de lixiviação com ácido sulfúrico de um minério titanífero pré-tratado **CARACTERIZADO** por:

(a) formar uma fase líquida e um minério lixiviado, onde o minério titanífero compreende ferro e substancialmente todo o ferro é ferro ferroso, o ácido sulfúrico está em uma concentração de 5% a 50%, e a fase líquida compreende sais de ferro dissolvidos e partículas finas compreendendo hidrolisado de titânio e sulfato de ferro;

(b) separação do minério lixiviado da fase líquida;

(c) lavagem do minério lixiviado para formar um minério beneficiado; e

(d) separação das partículas finas da fase líquida para formar uma mistura de partículas finas de  $TiO_2$  e sulfato de ferro; e

(e) formação de pasta da mistura para formar sulfato de ferro dissolvido, e separação do sulfato de ferro dissolvido das partículas finas de  $TiO_2$  para formar um produto de  $TiO_2$ .

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do minério titanífero pré-tratado ser obtido pela oxidação e redução de um minério titanífero.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do minério titanífero ser minério de ilmenita.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 2,

**CARACTERIZADO** pelo fato da oxidação ocorrer a uma temperatura de 800°C a 1150°C.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato da oxidação do minério titanífero resultar na formação de pseudobruquita.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato da redução ocorrer a uma temperatura de 800°C a 1000°C.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do ferro compreender ainda ferro metálico em uma quantidade inferior a 1%.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato da lixiviação ocorrer entre as temperaturas de 110°C a 200°C.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do minério beneficiado ser ainda calcinado.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato da formação da pasta ser realizada na presença de ácido.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por compreender ainda a cristalização e a remoção dos sais de ferro dissolvidos da fase líquida para formar um ácido residual e a reciclagem do ácido residual para a etapa de lixiviação (a).

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato da cristalização e da remoção serem acompanhadas pela cristalização a vácuo.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato da cristalização e da remoção serem acompanhadas pela cristalização por resfriamento.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato da cristalização e da remoção serem acompanhadas pela adição de ácido virgem ou ácido residual com alta concentração.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** por durante a cristalização e a remoção, o sulfato de ferro monohidratado ou tetraidratado é adicionado.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** por compreender ainda a evaporação e a reconcentração do ácido residual.

FIG. 1

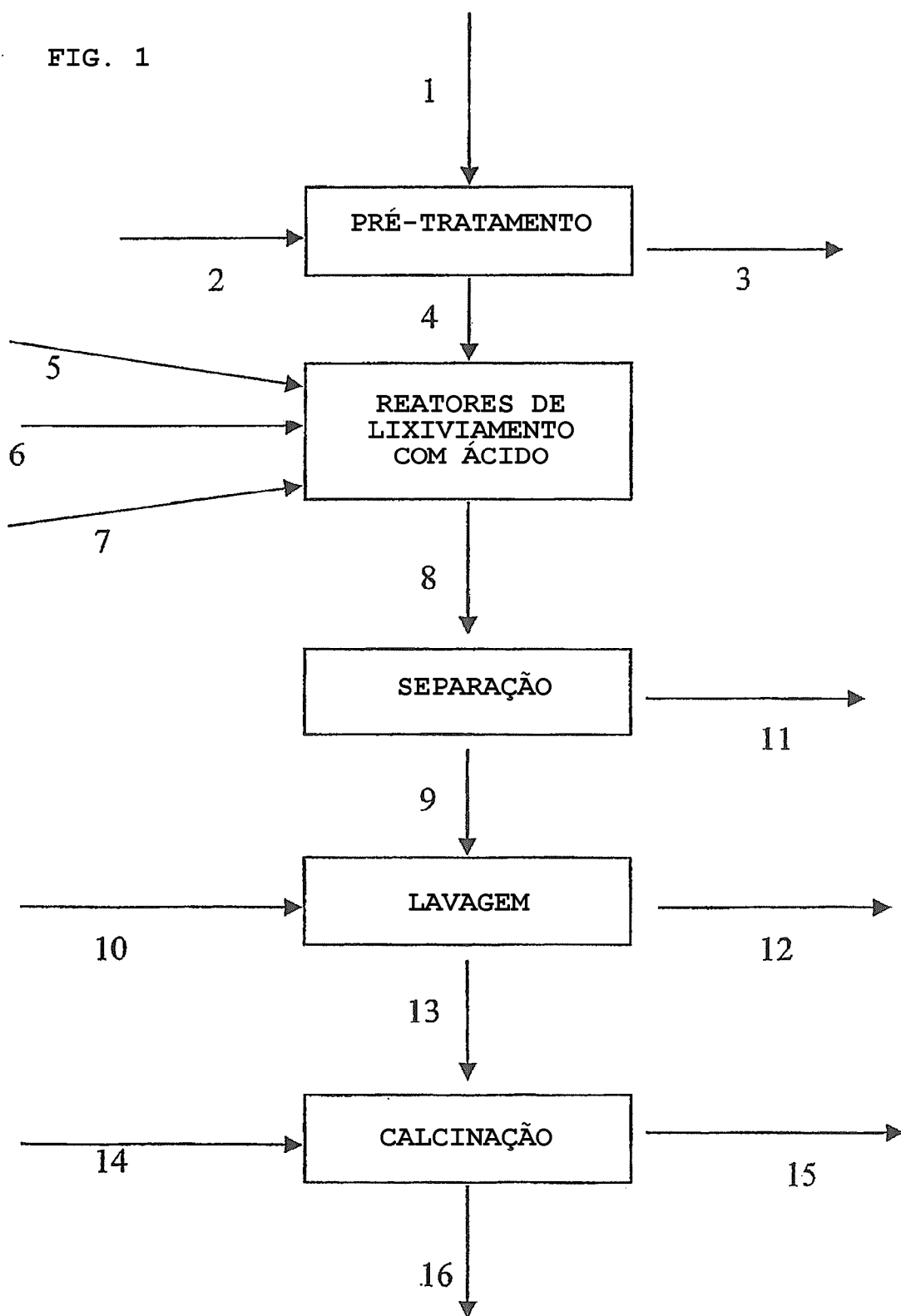
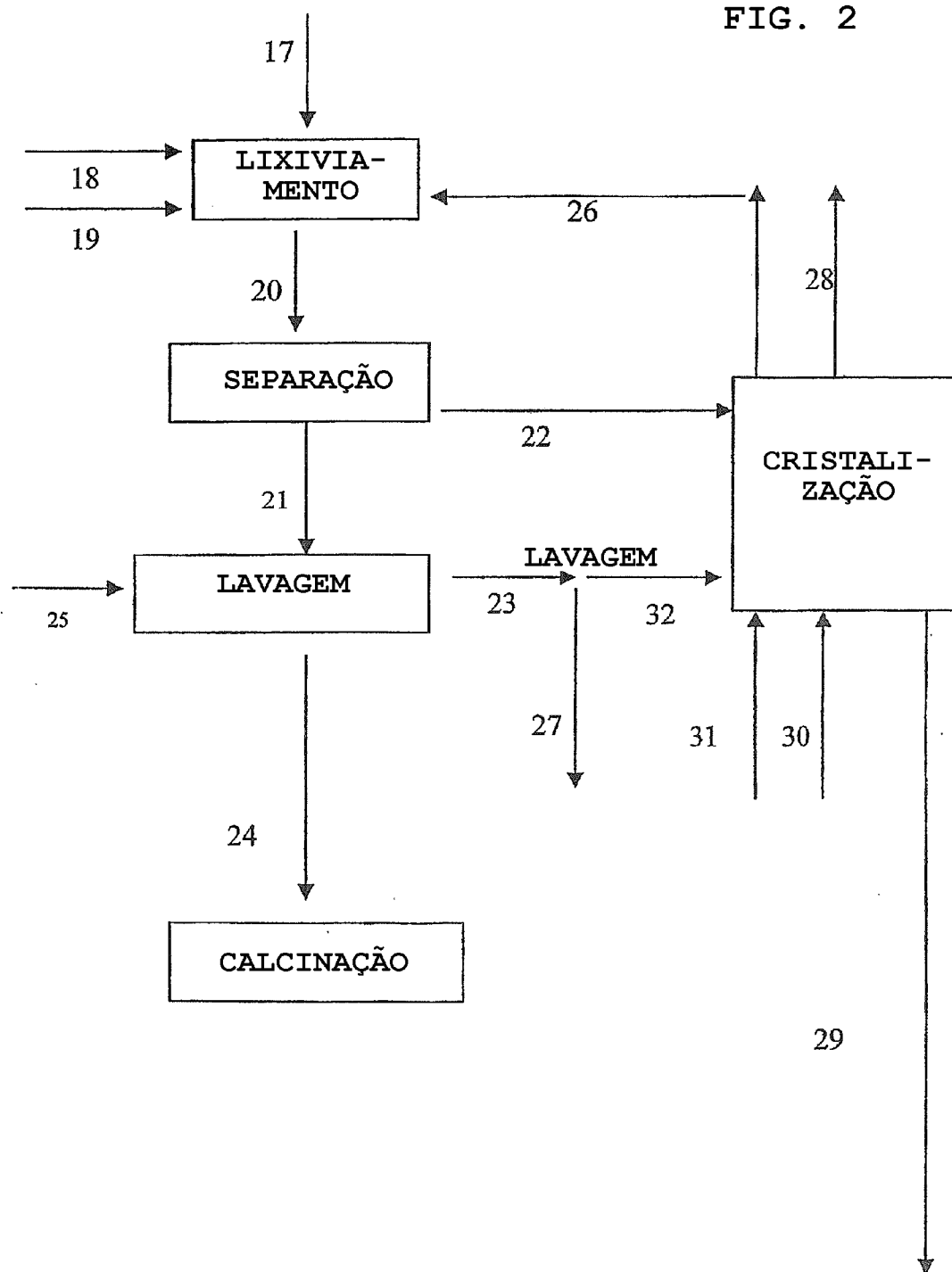


FIG. 2



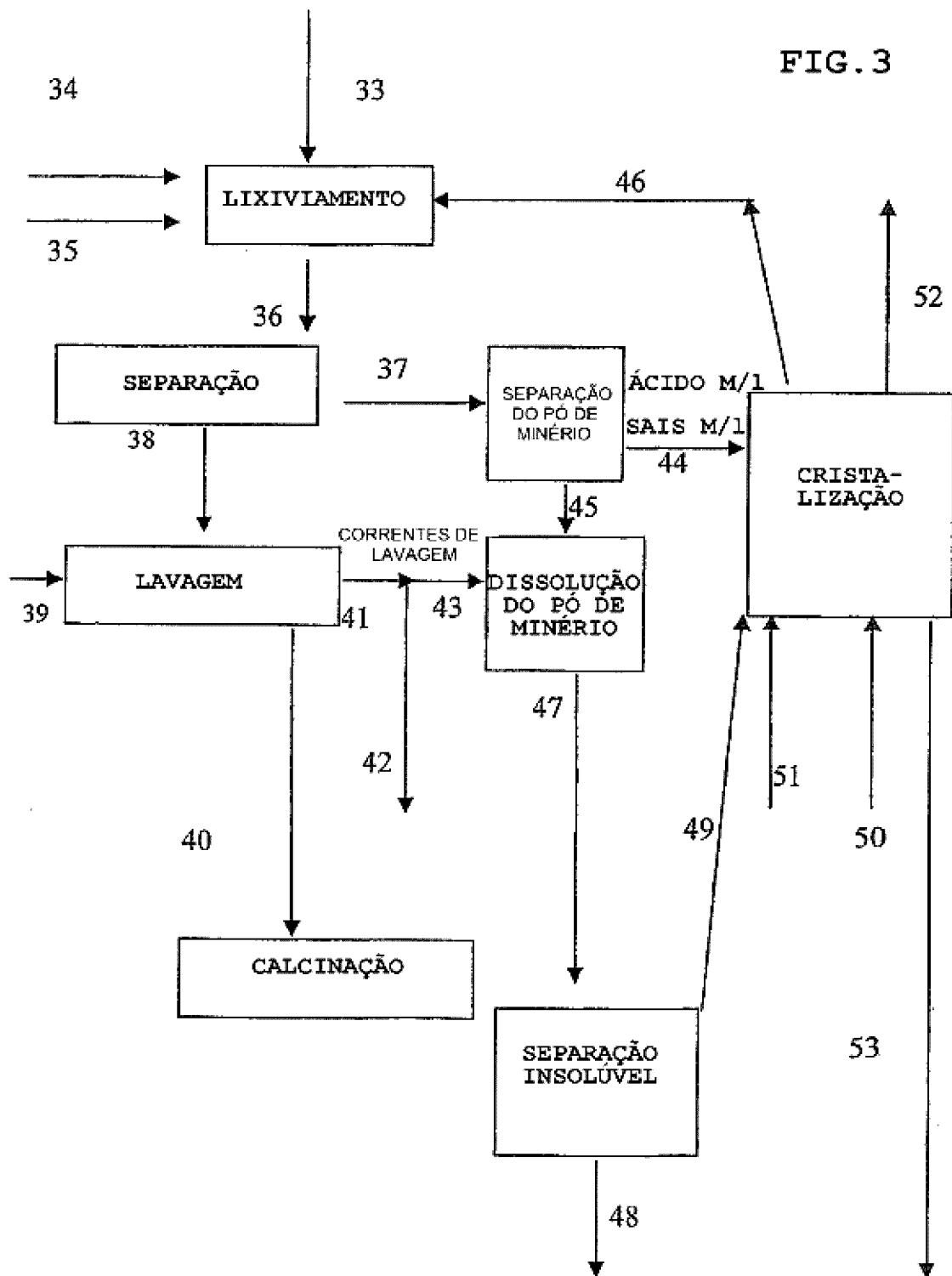


FIG. 4

