



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Definición y análisis del proceso más
ventajoso para la concentración de la
Ilmenita presente en la arena de la
playa Ventanilla en el Estado de
Oaxaca**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO DE MINAS Y METALURGISTA
P R E S E N T A:
PÁVEL MARTÍN SARMIENTO SANTIAGO



**DIRECTOR DE TESIS: M. C. JORGE ORNELAS
TABARES**

MÉXICO D.F.

DICIEMBRE 2011

“La sencillez es la máxima sofisticación”

Leonardo Da Vinci

ÍNDICE

ÍNDICE	iii
ÍNDICE DE IMÁGENES	iv
ÍNDICE DE TABLAS	vi
RESUMEN	vii
JUSTIFICACIÓN	viii
INTRODUCCIÓN	ix
I. ANTECEDENTES HISTÓRICOS	1
II. INVESTIGACIÓN PREVIA	3
III. APLICACIONES	7
IV. GEOLOGÍA	12
V. SITUACIÓN DE LA EXPLOTACIÓN ACTUAL	14
VI. CONCENTRACIÓN	18
VI. I. CONCENTRACIÓN GRAVIMÉTRICA	18
VI. II. CONCENTRACIÓN MAGNÉTICA	22
VI. III. CONCENTRACIÓN ELECTROESTÁTICA	25
IV. IV. CONCENTRACIÓN POR FLOTACIÓN	29
VII. REFINACIÓN Y REDUCCIÓN	30
VII. I. PRODUCCIÓN DE RUTILO SINTÉTICO	30
VII. I. I. PROCESO DEL SULFATO	30
VII. I. II. PROCESO BECHER	31
VII. I. III. PROCESO BENELITA	32
VII. I. IV. EMRS	33
VII. I. IV. I. TOSTACIÓN	33
VII. I. IV. II. LIXIVIACIÓN EN ÁCIDO CLORHÍDRICO	34
VII. I. IV. III. FILTRACIÓN Y LAVADO	34
VII. I. IV. IV. SECADO, CALCINACIÓN Y REMOCIÓN DE RESIDUOS MAGNÉTICOS	34
VII. I. V. NEWGENSR	35
VII. I. VI. MÉTODO DEL CLORURO	35
VII. I. VII. OTROS PROCESOS	36
VII. II. PRODUCCIÓN DE TITANIO METÁLICO	37
VII. II. I. PROCESO HUNTER	37
VII. II. II. PROCESO KROLL	37
VII. II. III. PROCESO DEL YODURO	39
VII. II. IV. REDUCCIÓN ELECTROLÍTICA DE TITANIO ESPONJA	40
VII. II. V. PROCESO ARMSTRONG	41
VII. II. VI. PROCESO FFC	42
VII. II. VII. TIRO	43
VII. II. VIII. EMR/MSE	43
VII. II. IX. MER	44
VII. II. X. IDAHO TITANIUM TECHNOLOGIES	45
VII. II. XI. OS	45
VII. II. XII. IDAHO RESEARCH FOUNDATION	46
VII. II. XIII. QUEBEC (RIO TINTO)	47
VII. II. XIV. PRP	47
VII. II. XV. OTROS PROCESOS	48
VIII. PARTE EXPERIMENTAL	50
IX. CONCLUSIONES	61
BIBLIOGRAFÍA	62

ÍNDICE DE IMÁGENES

Imagen		Página
1	Douglas Aircraft X3 Stiletto, primer aeronave con fuselaje de Titanio	1
2	Variación del precio de la aleación Ti6Al4V de los últimos 3 años	2
3	Comparación de densidades de diferentes elementos metálicos	4
4	Gráfica de rangos de temperaturas y resistencia mecánica de aleaciones	4
5	Diagrama de fase Ti-Al	6
6	Diagramas de fase de Titanio con sus respectivos estabilizadores	6
7	Museo Guggenheim en Bilbao, España	7
8	Turbina de avión	8
9	Estructura interna de un F35	8
10	Intercambiador de calor fabricado con Titanio	9
11	Prótesis de húmero	10
12	Planta de desalinización	10
13	Bote con casco de Titanio	11
14	Mapa de yacimientos importantes de arenas negras	13
15	Minería de dragado	14
16	Minería a cielo abierto	14
17	Mina de ilmenita, la más grande del mundo en su tipo	14
18	Conjunto de bancos de hidrociclones, espirales y conos	19
19	Distribución de partículas según su densidad en los espirales	19
20	Mesa concentradora	20
21	Cono reichert y su funcionamiento	20
22	Diagrama de procesamiento gravimétrico de arenas minerales	21
23	Separador electromagnético húmedo de alta intensidad	22
24	Separador magnético húmedo de tambor de baja intensidad	22
25	Separador de rodillo seco de alta intensidad inducida	23
26	Separador magnético tipo tambor de baja intensidad	23
27	Separador de tambor seco de alta intensidad para tierras raras	24
28	Separador de rodillo seco de alta intensidad para tierras raras	24
29	Diagrama del funcionamiento de un separador electrostático de rodillo	26
30	Separador electrostático de placa	27
31	Diagrama de un proceso de concentración de arenas minerales	28

32	Rutilo sintético producido mediante el proceso Becher	32
33	Rutilo sintético producido a través del proceso Benelite	33
34	Rutilo sintético producido con el proceso EMRS	35
35	Barra de Titanio cristalizado con el proceso del yoduro	39
36	Celda electrolítica del proceso EMR/MSE	44
37	Diagrama de una celda electrolítica con las reacciones del proceso Kroll	45
38	Diagrama de dos posibles configuraciones del proceso OS	46
39	Diagrama del proceso de reducción de preforma	48
40	Foto de la playa Ventanilla en la costa Oaxaqueña	50
41	Ubicación geográfica de la playa Ventanilla	50
42	Preparación del lugar donde se recolecto la muestra de arenas negras	51
43	Horizontes con ilmenita en arena de playa	51
44	Más horizontes con ilmenita	51
45	Vista al microscopio estereoscópico de la arena de playa	54
46	Gráfica de tamaño de mallas contra porcentaje acumulado positivo	55
47	Bolsas con la arena separada por tamaños y por propiedades magnéticas	56
48	Separador isodinámico Frantz	58
49	Superficie pulida donde se aprecia ilmenita con exsoluciones de hematita	60
50	Superficie pulida con ilmenita y hematita	60
51	Superficie pulida donde se observan granos de ilmenita	60

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1	Propiedades físicas y químicas del Titanio	3
2	Producción de concentrados en 2008	15
3	Empresas productoras de Titanio en 2006	16
4	Comparación de precios de metales	17
5	Procesos desarrollados para la reducción de TiO_2	48
6	Resultados del análisis químico de óxidos de elementos mayores	52
7	Resultados del análisis químico de elementos traza	52
8	Distribución granulométrica de la arena de playa	55
9	Porcentaje de minerales magnéticos por rango de tamaños	56
10	Mineral separado a diferente inducción magnética	57

RESUMEN

El Titanio es un metal de diversas aplicaciones y propiedades especiales: tiene la mayor relación tenacidad-densidad, es excepcionalmente resistente a la corrosión, sus aleaciones pueden tener resistencias mecánicas comparables a las superaleaciones basadas en fierro pero con sólo el 60% de su densidad; sin embargo su alto precio, causado principalmente por su alta reactividad con el oxígeno, lo limita a aplicaciones especiales. Es el cuarto metal más abundante en la corteza terrestre y apenas tiene poco más de medio siglo de historia industrial. En 1946 William Justin Kroll desarrolló el proceso que lleva su nombre para producir Titanio metálico mediante la cloración del óxido de Titanio y su posterior reducción con magnesio, dicho método continua hoy en día usándose para este fin; entre los métodos que podrían sustituirlo el más cercano a desarrollarse industrialmente es el proceso Armstrong, basado en las reacción del proceso Hunter: reducción del tetracloruro de Titanio con sodio; otros procesos bajo investigación son los del tipo electrolítico pero no han podido escalar industrialmente.

Económicamente, la ilmenita (FeTiO_3) y el rutilo (TiO_2) son los principales minerales de Titanio, se encuentran como minerales accesorios en ambientes ígneos y metamórficos, al ser muy resistentes al intemperismo forman placeres mezclados con cuarzo y otros minerales pesados. En la costa del Pacífico mexicano es común encontrar este tipo de yacimientos, como es el caso de la playa "Ventanilla" en el Estado de Oaxaca; para la concentración de la ilmenita, rutilo y zircón contenidos en estas arenas, normalmente se emplea una combinación de procesos gravimétricos, magnéticos y electroestáticos.

El objetivo experimental de esta investigación es conocer si una separación magnética puede ser suficiente para concentrar ilmenita contenida en la muestra de arena de dicha playa a un grado comercial (45% de TiO_2). El propósito de hacer esto es que, gracias a la simpleza de la idea, los yacimientos de arenas minerales puedan ser explotados por las personas de las comunidades cercanas, representando una oportunidad de desarrollo económico a través de una mínima afectación a las playas, ya que se trata de una explotación a nivel de gambusinaje y no con maquinaria pesada.

Las pruebas (análisis químico y granulométrico, separación magnética a diferentes intensidades de campo y observación por microscopio petrográfico) mostraron que la proporción de fierro y Titanio existente en los granos de ilmenita lo impide, ya que tienen exsoluciones de hematita y magnetita que, para hacer una separación eficiente entre ilmenita y los óxidos de fierro, es necesaria una molienda ultrafina con el consecuente incremento en costos; las otras opciones, que merecen ser evaluadas, son: hacer un compósito de ilmenita con el rutilo de otro yacimiento, y/o producir escoria titanífera a través de la fundición de la arena.

JUSTIFICACIÓN

El nacimiento de la industria de un metal para uso estructural es un evento inusual, sólo tres de estos nacimientos han ocurrido en los últimos 100 años: aluminio, magnesio y Titanio, y no hay prospecto para uno nuevo. En el territorio mexicano hay yacimientos de Titanio que han llegado a explotarse ocasionalmente produciendo concentrados para exportación.

Mientras llega el día en que la producción de Titanio metálico sea más eficiente que la actual, esta tesis contribuye a profundizar el conocimiento sobre el metal a través de una propuesta de explotación y concentración de ilmenita partiendo de arena de playa, específicamente, de una playa de importancia ecológica en la que no es posible realizar una explotación intensiva. Así, al llegar ese día podrá servir como una guía confiable sobre procesamiento de Titanio, y particularmente, sobre como enriquecer ilmenita a un nivel comercial sin poner en riesgo la integridad ecológica del lugar.

INTRODUCCIÓN

El impacto de la minería en la historia de nuestro país confirma que en el futuro éste no será menor, aún cuando las cuestiones ambientales y económicas dificultan su desarrollo. Los minerales presentes en el territorio nacional que tienen valor económico no son explotados en su totalidad, como las tierras raras, que no se consideran atractivas comercialmente por necesitar tecnología especializada y depender de un mercado reducido, además de gran inversión requerida y la falta de un conocimiento amplio y profundo. Es importante incrementar la diversidad de los minerales explotados para que la industria nacional se desarrolle eficazmente y se reduzca la dependencia de países productores.

Al elevarse el precio de los metales, la ley mínima explotable tiende a disminuir, permitiendo que evolucione la minería hacia yacimientos de menores leyes, por ésta y otras razones varios elementos están integrándose a la oferta tradicional en el país, como por ejemplo el litio. Entre los elementos que se explotarán, indudablemente, ya que en muchos estados hay yacimientos de importancia, se encuentra el Titanio, noveno elemento más abundante en la corteza y con numerosas aplicaciones. Las propiedades que le han dado fama a este metal son su resistencia a la corrosión, una relación superior tenacidad-peso y una alta eficiencia en transferencia de calor.

Los capítulos previos al capítulo experimental presentan toda información básica del elemento: en los antecedentes históricos se parte del descubrimiento del metal hasta su costo actual; en la investigación previa se exponen las características fisicoquímicas, se le compara con otros metales y se describen las aleaciones; en el capítulo de aplicaciones se describen productos hechos con Titanio que son de uso común o especial; en el capítulo de geología se indican los conjuntos minerales según el ambiente geológico, especialmente el sedimentario; en la situación actual de la explotación se citan los principales países y empresas que produce Titanio metálico, los métodos de minado empleados y se comenta la evolución del precio; en el capítulo de concentración se describen teóricamente los métodos empleados así como los equipos; en la refinación se explican los procesos de producción de dióxido de Titanio de alta pureza y, en la reducción los métodos que han sido desarrollados para producir Titanio metálico, además de los que se están investigando; por último, en el capítulo experimental se presenta el estudio magnético de las arenas de la playa Ventanilla, los resultados y se analiza el proceso de explotación y concentración propuesto.

I ANTECEDENTES HISTÓRICOS

La alta reactividad del titanio con el oxígeno y otros elementos ha hecho extremadamente difícil su extracción y la comercialización del metal inició apenas a mediados del siglo pasado.

William Gregor, en 1791, recibió arenas negras de un arroyo de Manaccan, Cornwall, Inglaterra, que le fueron enviadas para su identificación; fundió la arena en un crisol en medio alcalino, la escoria tenía un brillo metálico interior y no respondía del todo al imán. Gregor fue incapaz de separar el metal de la escoria pero las extraordinarias propiedades de la arena lo llevaron a concluir que contenían una sustancia no identificada, llamó este mineral manaccanita por el distrito donde fue encontrado. En 1795, el químico alemán Martin Heinrich Klaproth, descubridor también del uranio, empezó a trabajar con los minerales rutilo e ilmenita, al igual que Gregor fue incapaz de separar el metal debido a los fuertes enlaces intermoleculares, lo llamó titanio en honor a los titanes de la mitología griega, hijos de Urano y Gea, símbolo de fuerza bruta y grandeza. Klaproth escuchó de los experimentos de Gregor y notó que la ilmenita y la manaccanita eran químicamente idénticos, generosamente atribuyó a Gregor el descubrimiento; su sugerencia de llamar titanio al metal prevaleció¹.

En 1825 el químico suizo J. J. Berzelius desarrolló una separación cruda de titanio metálico, después, en 1887 Nilson y Petterson produjeron titanio metálico muy contaminado. Matthew A. Hunter preparó por primera vez titanio metálico puro (99.9%), 119 años después del descubrimiento de Gregor. El titanio como metal no se usó fuera del laboratorio hasta que en 1946 William Justin Kroll desarrolló un método para producirlo comercialmente, llamado Proceso Kroll. Aun cuando su proceso fue una gran mejora en la extracción, quedaba cloruro residual en la esponja, ya que el magnesio no reaccionaba completamente. Esta contaminación fue eliminada exitosamente con la aplicación de una destilación al vacío. Actualmente el proceso Kroll, combinado con la destilación al vacío, es el método típico para extraer el metal del mineral.

A mediados de los años 40, el departamento de defensa de los EUA determinó que el titanio era el “metal de elección” de la aviación militar. Este reconocimiento se basaba en los hechos de que el titanio estaba comercialmente disponible combinado con sus características metalúrgicas, incluida la relación tenacidad-peso, la resistencia a la corrosión y su comportamiento a altas temperaturas. El primer avión con titanio como principal componente del fuselaje fue el Douglas Aircraft X3 Stiletto, su propósito era estudiar las características de diseño de un avión capaz de volar a velocidades supersónicas, en la figura 1 puede apreciarse el avión que en su vuelo más rápido alcanzó mach 1.2, alejado de su funcionamiento previsto.



Figura 1: X3 Stiletto

¹LÚTJERING, Gred; C. WILLIAMS, James. Titanium. 2ª edición. Springer, 2007. 441 págs

Durante las décadas 50 y 60 la Unión Soviética promovió el empleo de titanio como parte de sus programas militares relacionados con la guerra fría. A lo largo de este período, el gobierno estadounidense consideró al titanio como un metal estratégico manteniendo una reserva de titanio esponja. En 1995, cuando la reserva estuvo en su máximo, contenía 33,400 toneladas. El propósito primario de la reserva era tener titanio esponja disponible para usarse durante una emergencia nacional. Entre 1997 y 2005 la Agencia de Defensa Logística de EU vendió toda la reserva de esponja.

Por décadas, el titanio fue considerado un “metal aeroespacial” siendo usado exclusivamente para esta aplicación. Conforme el tiempo pasó, las propiedades de corrosión del metal fueron exploradas en aplicaciones no aeroespaciales, especialmente como un producto para tubería usada en intercambiadores de calor para generación de energía. Esta aplicación probó ser extremadamente exitosa y el mercado “industrial” fue creado. Sin embargo la evolución industrial del metal no terminó ahí. Conforme el metal se familiarizó con el mercado, fue diseñado para otras aplicaciones, todas basadas en sus únicas características. Equipos para procesos químicos tales como recipientes de presión, sistemas de bombeo y osmosis inversa fueron desarrollados. En los últimos 25 años han surgido aplicaciones diversas que serán expuestas posteriormente.

Otros procesos para la obtención de titanio metálico han estado bajo investigación por años, la mayoría de ellos han sido destinados a la reducción del costo de la esponja sin gran éxito; la producción electrolítica (electrowining) del titanio es un ejemplo que pareció atractivo, de 1975 a 1985 tuvo un gran éxito operando a escala de plata piloto, con el proceso Dow-Howmet, en EU. El bajo mercado para el titanio en ese tiempo provocó que no se operara a escala completa. Un método desarrollado más recientemente, el proceso FFC Cambridge, puede remplazar eventualmente al proceso Kroll, aunque otros procesos son investigados, como el proceso Armstrong².

En cuanto a la variación del precio recientemente la figura 2 muestra los últimos 3 años, el precio está en dólares por kilogramo de la aleación Ti-6Al-4V. Se puede apreciar que la tendencia fue la disminución del precio hasta inicios del 2010 cuando se invirtió hasta hoy en día que el precio sigue al alza.



Figura 2: Precio de la aleación Ti-6Al-4V

²Panel on Assessment of Titanium Availability. Titanium Past, Present, and Future, National Academy Press, Washington DC. 1983

II INVESTIGACIÓN PREVIA

El titanio está ampliamente distribuido en la corteza terrestre, constituye el 0.44% de ésta. Es el cuarto metal estructural más abundante, precedido por el aluminio, hierro y magnesio. Los yacimientos explotables están dispersos por todo el mundo. Se encuentra combinado en prácticamente todas las rocas, también está presente en plantas y animales, meteoritos y estrellas. Los principales minerales de titanio son, como óxido simple: rutilo, brokita y anatasa; como óxido mezclado: eugenita, ilmenita y perovskita; y como silicato la titanita o esfena.

Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas del titanio

Nombre	Titanio
Número atómico	22
Categoría	Transición
Masa atómica	47.867
Configuración electrónica	(Ar) 3d ² 4s ²
Densidad en fase sólida	(25°C) 4.506 g/cm ³
Punto de fusión	1941 °K
Punto de ebullición	3560 °K
Calor de fusión	18.7 kJ·mol ⁻¹
Calor de vaporización	425 kJ·mol ⁻¹
Capacidad térmica específica	(25°C) 25.06 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Estados de oxidación	4, 3, 2
Electronegatividad (Pauling)	4.54
Radio atómico	147 pm
Estructura cristalina	Fase α: hasta 882 ⁰ C, hexagonal Fase β: cúbica
Orden magnético	Paramagnético
Resistividad eléctrica	(20 °C) 0.420 μΩ·m
Conductividad térmica	(300 K) 21.9 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Expansión térmica	(25 °C) 8.6 μm·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Módulo de Young	116 GPa
Dureza Mohs	6
Relación de Poisson	0.33

Para entender por qué es tan especial este metal sólo hay que saber qué propiedades combina: alta resistencia mecánica, rigidez, baja densidad, biocompatibilidad y buena resistencia a la corrosión. La figura 3 muestra la densidad del titanio y de otros metales en una gráfica comparativa.

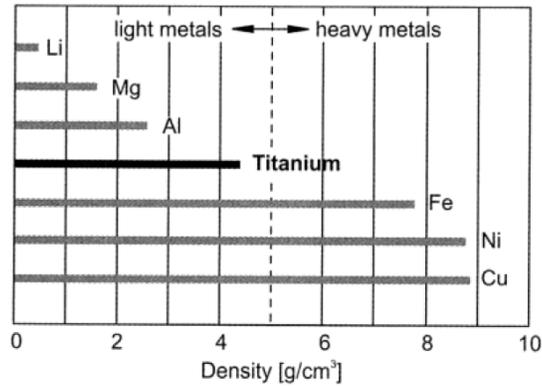


Figura 1: Comparación de la densidad de diferentes metales

Además de ser el metal con mejor relación tenacidad-peso, puede ser pulido para darle un alto lustre. Tiene conductividad eléctrica y térmica muy bajas, puro es dúctil. Comparado con el cobre, suponiendo que éste tiene una conductividad eléctrica de 100%, la del titanio sería de 3.1%, la del acero inoxidable del 3.5% y la del aluminio del 30%.

La imagen 4 es una gráfica de temperatura contra resistencia mecánica específica que indica la zona en que diferentes aleaciones conservan sus propiedades mecánicas:

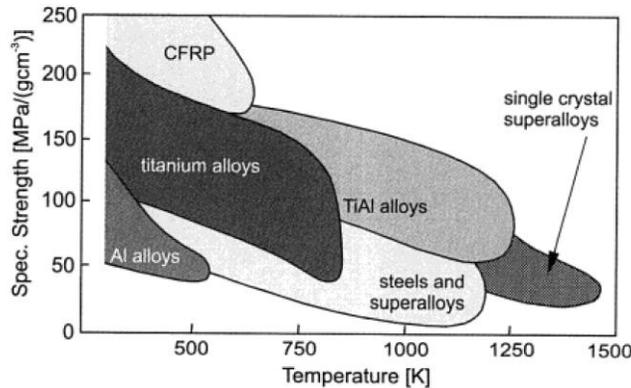


Figura 2: Distribución de los rangos donde diferentes aleaciones son mecánicamente estables; CFRP: Carbon fiber-reinforced polymer (polimero de fibra de carbón reforzada)

El coeficiente de expansión térmica del titanio es menor que el de los aceros y casi un 50% el del aluminio. A pesar de su alta resistencia a la corrosión, el titanio es corroído rápidamente en ácido fosfórico, clorhídrico y sulfúrico, sosa cáustica caliente, cloro seco, cloruro de amonio (por encima de 520°C), amonio (arriba de 150°C) y sulfuro de hidrógeno (arriba de 150°C).

El titanio natural cuenta con 5 isótopos estables: titanio-46 (8%), titanio-47 (7.3%), titanio-48 (73.8%), titanio-49 (5.5%), y titanio-50 (5.4%).

No es posible reducir el TiO_2 de la manera tradicional, calentando en presencia del carbón, porque se produce carburo de titanio. Debido a que la reactividad de los elementos del grupo IVA es alta, con indeseados y serios efectos causados por impurezas residuales, la extracción

de estos elementos normalmente no se realiza desde el óxido, sino con una clorinación para reducir el cloruro; el magnesio o sodio son usados como reductor. Inevitablemente conduce, a costos más altos que hacen del metal final más caro, lo cual limita sus aplicaciones y valor para usuarios potenciales. A pesar del uso de este proceso aún se presenta contaminación por oxígeno.

Cuando el titanio es finamente dividido es potencialmente pirofórico, un extinguidor clase D debe ser utilizado ante una emergencia.

Las aleaciones de Ti son designadas de acuerdo a sus composiciones: Ti-5Al-2.5Sn identifica a la aleación de titanio que contiene 5% de aluminio y 2.5% de estaño, aunque existen otros modos de nomenclatura.

Las aleaciones de titanio se clasifican de acuerdo a su fase de composición:

- Comercialmente puro y aleaciones ligeramente aleadas: comercialmente el titanio puro (como materia prima para aleaciones especiales) consiste en granos de fase α y partículas esféricas dispersas de fase β . Pequeñas cantidades de Fe, presentes en las aleaciones, estabilizan la fase β . El titanio comercialmente puro tiene relativamente baja resistencia mecánica y buena resistencia a la corrosión. Las normas ASTM manejan cuatro grados de titanio puro, siendo el grado uno el más puro y con la mayor ductibilidad, con resistencia a la tracción de 172 MPa; y el grado cuatro el de mayor resistencia mecánica 483 MPa de resistencia a la tracción.
- Aleaciones de titanio α y aleaciones casi α : las aleaciones α son completamente de fase α , típicamente aleadas con aluminio y estaño. Tienen buena resistencia a la fractura y a la elongación combinadas con moderada resistencia mecánica, la cual es conservada a altas temperaturas. Autógenamente soldán con facilidad pero trabaja pobremente en un estado caliente, además de que generalmente no responden a tratamientos térmicos. Casi todas las aleaciones α contienen una pequeña cantidad de la fase β . Además del aluminio, estabilizador de fase α , están aleadas con cerca de 1-2% de estabilizadores de fase β (molibdeno, sílice). Las propiedades mecánicas de las aleaciones casi α son similares a las α ; sin embargo, debido a la presencia de fase β esas aleaciones pueden ser tratadas en calor y forjadas. El aluminio es el estabilizador α más importante. La figura 5 muestra el diagrama de fase Ti-Al:

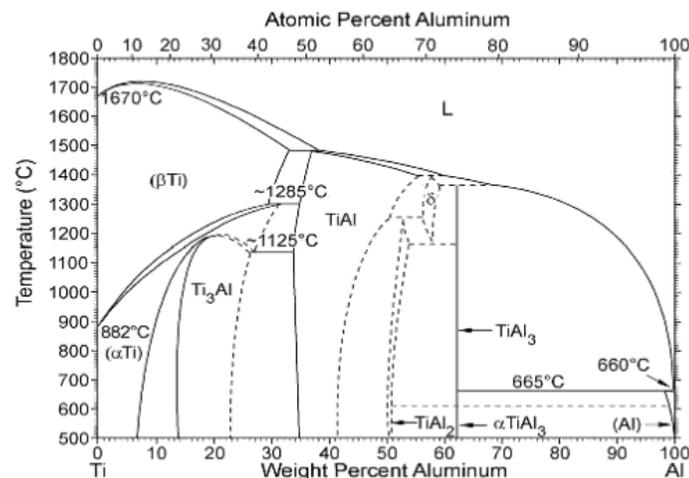


Figura 3: Diagrama de fase Ti-Al

- Aleaciones de titanio α y β : consisten en una mezcla de las fases α y β , contienen 4-6% de estabilizadores β . Pueden reforzarse mediante tratamiento térmico y someterse a manufactura mientras el metal se encuentre todavía dúctil para posteriormente recibir el tratamiento térmico, lo cual es una gran ventaja. El titanio de grado 5 de las normas ASTM trata este tipo de aleaciones. La aleación con uso más común, Ti-6Al-4V, es de este tipo.
- Aleaciones de titanio β : el grupo más pequeño de las aleaciones de titanio, contienen una cantidad substancial de estabilizadores de fase β , previniendo transformaciones β - α con altas velocidades de enfriamiento. Son ligeramente más densas que las demás aleaciones, son soldables y pueden tener límites elásticos superiores a 1345 MPa. Son usadas para el trabajo más pesado en aviación.¹

En la siguiente imagen se muestran los elementos con los que puede ser aleado el titanio según su fase:

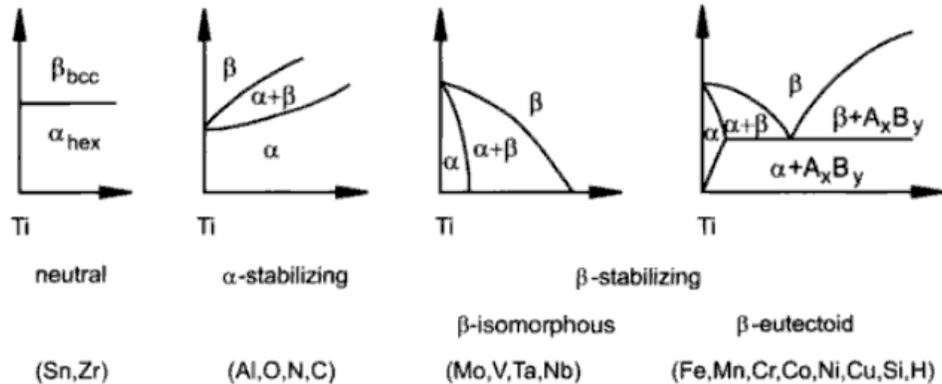


Figura 4: Diagramas de fase de titanio con sus respectivos estabilizadores

¹LEYENS, Christoph y PETERS Manfred. Titanio y aleaciones de titanio: fundamentos y aplicaciones. Wiley-VCH, 2003 - 513 páginas

III APLICACIONES

Hay muchas aplicaciones para el titanio puro o en combinación con otros elementos y se pueden clasificar por el tipo de aleación empleada, por el tipo de industria en la que se aplican y de forma muy general también pueden dividirse como aeroespaciales y no aeroespaciales. Las industrias en las que el titanio tiene aplicaciones son: construcción, aeronáutica, aeroespacial, naval, energética, médica, deportiva, joyera, automotriz, petrolera, química, militar y alimentaria. Un ejemplo de las aplicaciones emergentes es el museo Guggenheim en Bilbao, España (figura 7), recubierto con paneles de titanio; otro ejemplo emergente es la joyería de titanio que puede ser usada por personas con reacciones alérgicas a algunos metales.



Figura 1: Museo Guggenheim en Bilbao, España

Aún así más del 95% del mineral de titanio explotado se destina a refinar TiO_2 que es usado como colorante blanco, en pinturas de todo tipo, incluso como colorante para alimentos (por ejemplo la “m” blanca de los chocolates m&m’s) y en protectores solares para la piel.

El mercado aeronáutico y aeroespacial es el más importante, tanto por la aviación comercial como por la militar. Las turbinas de gas ocupan cerca de la mitad de la producción (figura 8). Las aleaciones de titanio se usan principalmente en las cuchillas del compresor a temperaturas superiores a 600°C , en los discos, ejes, espaciadores, sellos, etc.



Figura 8: Turbina de avión hecha con titanio

El contenido de titanio en el fuselaje puede variar desde 2 hasta 30% en peso, los fuselajes comerciales típicos contienen de 4 a 8% de titanio.



Figura 9: Estructura interna de un F35

La industria automotriz ha demostrado éxito con la introducción del titanio en la estructura de autos deportivos, inicialmente en las carreras y recientemente en los autos convencionales, además de la relación peso-tenacidad, la gran durabilidad hace que en su momento sean más costosos pero con el tiempo se recupere la inversión.

En la industria militar las propiedades del titanio lo hacen ideal para blindaje y como principal componente estructural de armas.

Muchos procesos químicos requieren del titanio para una larga vida útil de equipos como recipientes, agitadores, enfriadores, sistemas de bombeo y tubería en el manejo de sustancias agresivas como el ácido nítrico, ácidos orgánicos y sulfuro de hidrógeno, alguna de las aleaciones empleadas son Ti-0.15Pd, Ti-0.3Mo-0.8Ni y Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr.

En la industria computacional y electrónica las carcasas de titanio son más delgadas y ligeras que las hechas de algún plástico reforzado o magnesio, además de ser la estructura base de discos duros. El titanio de alta pureza es usado en la manufactura de semiconductores.

En las plantas de generación de energía, donde el agua salina, salobre o contaminada es usada como medio de enfriamiento, los tubos condensadores de sección delgada son de titanio (con 40 años de garantía). También los intercambiadores de calor como el de la siguiente imagen se han comenzado a fabricar con titanio.



Figura 10: Intercambiador de calor

En utensilios de cocina el titanio presenta la ventaja de ser de fácil limpieza aunque, como el acero inoxidable, la relativamente baja conductividad térmica del titanio puede presentar problemas haciendo que se quemé la comida si el contenido no es agitado.

Las aleaciones de titanio α tienen una muy baja temperatura de transición de dúctil a frágil y tienen niveles de resistencia al impacto aún a temperaturas bajo cero. Todas las aleaciones son mecánicamente seguras a temperaturas inferiores a -100°C .

La biocompatibilidad del titanio (de hecho es el metal más biocompatible) lo hace ideal para prótesis dentales así como de otros tipos, el hueso se adhiere bien a las superficie de óxido de titanio sin necesidad de otros recubrimientos. También se usa como recipiente para marcapasos y como instrumental médico, como reemplazo de cadera y en otras articulaciones (figura 11); algunas prótesis son diseñadas con superficies rugosas o recubrimientos porosos (como la hidroxiapatita) los cuales aceleran la unión del titanio con las superficies adyacentes; otros tratamientos superficiales son utilizados para darle mayor resistencia al desgaste. El titanio comercialmente puro y las aleaciones Ti-6Al-4VELI (las siglas ELI se refieren a reducidos espacios intersticiales, Extra Low Interstitials) y Ti-6Al-7Nb continúan siendo los materiales específicos para prótesis.

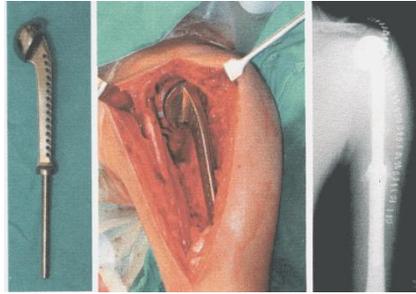


Figura 11: Prótesis de húmero

Las plantas desalinizadoras con tubos de titanio operan sin problemas de corrosión, la figura 12 muestra una planta de Arabia Saudí con capacidad de desalinización de 800,000 m³/día y como tubos emplea 800 toneladas de titanio.



Figura 12: Planta desalinizadora

La fuerte aleación Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr también tiene excelente resistencia al gas amargo (gas que contiene ácido sulfhídrico) a alta temperatura y es por eso que se usa para extracción de gas natural, además, sirve para proteger la instrumentación sensible que monitorea las condiciones de los pozos contra el calor, corrosión y alta presión.

A principio de los 60 se descubrió que recubriendo titanio con una capa de algún metal del grupo del platino u óxido se producía un ánodo que era lentamente corroído en soluciones electrolíticas. Los ánodos de titanio recubierto pronto desplazaron a los de grafito en la industria del cloro, resultando en costos más bajos y productos de más alta pureza. Extensiones de esta tecnología son ahora aplicados en electrogalvanizado.

Equipos de titanio han sido extensamente usados en la producción de ácido tereftálico, C₆H₄(COOH)₂, en el camino de la producción de fibras sintéticas como el poliéster PET.

En la industria farmacéutica el titanio ha demostrado excelente resistencia, no sólo a los diferentes productos químicos, sino también a los agentes de limpieza; en la industria alimentaria está desplazando al acero inoxidable, por ejemplo en la producción de vino.

La producción de energía geotérmica emplea aleaciones que incluyen paladio o rutenio (típicamente los grados ASTM 24 y 29).

La industria deportiva, como carreras de motos o la Fórmula 1, ha sido un gran éxito para el uso de titanio puro y las aleaciones. Entre los diferentes artículos deportivos comunes que se han producido se encuentran: los cuadros de bicicletas, palos de golf, raquetas, esquís y equipo de escalada.

En la industria marina el empleo de titanio está muy extendido, además de las ventajas de reducción de peso y resistencia a la corrosión, se suma que no necesita pintarse para evitar el crecimiento de materia orgánica en el casco, y la que crece puede limpiarse fácilmente haciéndole libre de mantenimiento, tiene un consumo eficiente de combustible, la velocidad es incrementada como resultado de la reducción de resistencia por la falta de pintura del casco, además de ser medioambientalmente más amigable al no haber disolución de pintura en el agua (figura 13).



Figura 13: Bote con casco de titanio

La extracción hidrometalúrgica de metales como níquel y cobalto en autoclaves (lixiviación ácida a presión) de titanio es una alternativa ambientalmente amigable.

La basura nuclear debe ser almacenada por cientos o miles de años, el titanio es ideal para contenedores multibarreras.

Otras industrias que se han beneficiado con la introducción del titanio son: papelera, petroquímica, relojera y óptica (en el armazón de lentes).¹

¹www.titanium.org

IV GEOLOGÍA

Desde el punto de vista económico existen dos principales minerales de titanio: ilmenita y rutilo, ambos se encuentran comúnmente como minerales accesorios en rocas ígneas y metamórficas, se caracterizan por ser muy resistentes a los procesos de intemperismo por lo que, como sedimentos acumulados, forman placeres mezclados con granos de cuarzo en proporciones variables y otros minerales pesados como zircón, monazita, granate, leucóxeno y turmalina.

Los yacimientos magmáticos consisten en lentes o capas ricos en ilmenita en rocas ígneas básicas, generalmente anortosita, norita o gabro. Característicamente, estos ocurren en grandes intrusiones básicas dominadas por delgadas acumulaciones de anortosita asociada con charnokitas o rocas similares formadas en un ambiente profundo, los complejos anortosíticos se restringen a terrenos precámbricos, específicamente de hace 1200 a 900 millones de años. En muchos casos los minerales de óxido contienen exsoluciones de magnetita o hematita con la ilmenita, conocidos como “yacimientos titaníferos de hierro”. La mayor parte no son yacimientos del todo, refiriéndonos al titanio, ya que es demasiado caro separar el titanio del hierro, unos pocos son lo suficientemente ricos en titanio para ser trabajados.

Los yacimientos sedimentarios se localizan en playas turbulentas frente a los mayores océanos, donde el poder de las olas concentra los minerales pesados en la berma (región plana y con ligera inclinación donde rompen las olas) y después son preservados bajo dunas de arena; el yacimiento estudiado en esta tesis es de este tipo. Los yacimientos comercialmente explotables ocurren en las playas modernas, bajo las dunas paralelas y en las altas dunas. En las playas modernas, pequeñas capas de ricas arenas negras ocurren bajo una delgada cubierta de arena blanca en la parte superior de la playa. Capas alternadas de arena blanca y negra, con espesores variables se encuentran en la base de las dunas frontales y las dunas paralelas contiguas, en un nivel que se eleva suavemente conforme se aleja del mar. En las partes superiores de las altas dunas se encuentran capas menos definidas de arenas pesadas pero en grandes cantidades.¹

En la figura 14 se muestra un mapa con la ubicación de los yacimientos más importantes de minerales de titanio en el mundo. Es posible apreciar que muchos de ellos se encuentran en playas o cerca de la costa resaltando la importancia de los yacimientos sedimentarios.

¹COLIN J. Dixon. Atlas of economic mineral deposits. Cornell University Press. Ithaca, New York. 1979

V SITUACIÓN DE LA EXPLOTACIÓN ACTUAL

La minería de los yacimientos de arena es usualmente desarrollada por métodos a cielo abierto, cuando están en el lecho de un río, laguna o marino, se draga: una rueda de cangilones flotante provee la arena rica a un conjunto de cribas (figura 15), que remueven el material indeseado como la materia orgánica; en los métodos secos se usan camiones, cargadores, escrepas y bulldozers (figura 16 y 17). Después son concentradas reduciendo el contenido de minerales indeseados a niveles comercialmente aceptables. Los yacimientos de titanio que no se encuentran en arenas son explotados a través del método que corresponda a la configuración del yacimiento.



Figura 15: Minería de dragado

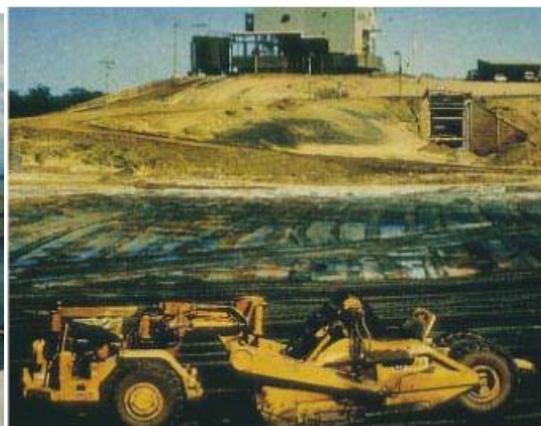


Figura 16: Minería a cielo abierto



Figura 17: La mina de ilmenita Tellnes en Sokndal, Noruega, es la más grande del mundo en su tipo

El país con mayor producción de concentrados de titanio es Australia. En el 2008 la producción de concentrados en toneladas métricas de los principales productores¹ fue:

Tabla 1: Producción de concentrados en toneladas métricas durante 2008

Ilmenita y Leucóxeno	Producción
Australia	2,199,000
Brasil	90,000
China	1,100,000
India	720,000
Kazakstán	25,000
Malasia	50,000
Mozambique	328,875
Noruega	910,000
Sierra Leona	17,528
Ucrania	500,000
Estados Unidos	300,000
Vietnam	550,000
Rutilo	
Australia	325,000
Brasil	2,500
India	21,000
Mozambique	6,552
Sierra Leona	78,908
Sudáfrica	127,000
Ucrania	60,000
Escoria titanífera	
Canadá	1,000,000
Sudáfrica	1,230,000

Los países con mayor exploración por depósitos de arenas minerales son Australia, Canadá, India, Kenia, Madagascar, Mozambique y Sudáfrica. En cuanto a reservas, China es el país con mayor cantidad de ilmenita, seguido de Australia e India, y el país con más reservas de rutilo es Australia.

En cuanto a México, en el Estado de Tamaulipas, la empresa minera Las Cautivas ha producido y exportado concentrado de titanio; en los Estados de Oaxaca y Chiapas han operado minas temporalmente a muy pequeña escala.

Las empresas productoras de titanio² en 2006 se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2: Empresas productoras de titanio en 2006

¹www.minerals.usgs.gov

²Roskill Information Services 2007, The Economics of Titanium Metal, fourth edition, Roskill, London, March.

Empresa	País	Capacidad operacional	Parte del total
		kt	%
Vsmo Avisma	Rusia	32	23.9
Sumitomo Titanium	Japón	24	18
Ust-Kamenogorsk Titanium & Magnesium	Kazakstán	23	17.2
Toho Titanium	Japón	15	11.2
Zunyi Titanium Stock	China	10	7.5
Titanium Metals Corp (Timet)	Estados Unidos	8.6	6.4
Zaporozhye Titanium & Magnesium	Ucrania	8.5	6.4
Ati Allvac (Allegheny Technologies)	Estados Unidos	3.4	2.5
Jiangxi Jintai Enterprises	China	2.4	1.8
Fushun Jinming Titanium	China	2	1.5
Chaoyang Hundred Sheng	China	2	1.5
Jinzhou Huashen	China	1.5	1.1
Huludao Titanium	China	1	0.7
Alta Group	Estados Unidos	0.3	0.2
	Total	133.7	100

En 1963, Kroll dijo que una ruta electrolítica produciría titanio en 15 años, 50 años después no se han construido plantas de producción electrolítica para titanio. La promesa de los procesos electrolíticos consiste en provocar el mismo efecto en el precio del titanio, que la introducción del proceso Hall-Heroult tuvo en el precio del aluminio. Antes del Hall-Heroult el aluminio era producido por reducción sódica y era más caro que el oro, actualmente cuesta menos de un dólar por libra. Sin embargo, diferencias significativas entre el aluminio y el titanio hacen el proceso electrolítico de titanio mucho más difícil.

Es posible que algún día un proceso electrolítico comercial pueda reemplazar al proceso Kroll, pero parece poco probable que un proceso electrolítico que inicie con $TiCl_4$ pueda reducir dramáticamente el precio del metal.

En regiones donde la electricidad es barata (como en Canadá, Sudáfrica o Noruega), hornos eléctricos son usados para producir una escoria rica en dióxido de titanio; y el hierro, en vez de ser regresado a la mina como residuo, es vendido como arrabio. La ruta del horno eléctrico es muy competitiva y al parecer ha reducido los precios del rutilo sintético.

Los precios de mercado para minerales de titanio no son publicados debido a la alta competencia entre países y corporaciones; sin embargo, el valor estimado de la producción doméstica en EUA durante el 2004 fue de 8.5 dólares por kilogramo, y el valor específico del

pigmento de dióxido de titanio fue de 0.93 dólares por libra. Para 2010 el precio promedio del kilogramo de titanio esponja en EUA fue de 11.38 Dls.³

El incremento en la demanda y la disminución de la oferta provocada por la reducción de la producción hecha en 2009 y 2010, permitió que varios productores ampliaran su capacidad de producción de titanio esponja. En Japón, se espera incrementar la producción a 66,000 toneladas por año en 2011. En Rusia, se espera elevar a 44,000 toneladas por año para 2014. En China, se prevé incrementar 100,000 toneladas por año más allá de la capacidad existente. En Kollan, India, una planta que producirá 500 toneladas al año de esponja está en construcción. La planta es la primera de su tipo en India e iba a ser para proveer con $TiCl_4$ a un productor existente de TiO_2 . En Ottawa, Illinois, Estados Unidos, se construye una planta que en lugar de producir esponja a través del proceso Kroll, producirá polvo de titanio metálico por reducción sódica (proceso Armstrong). La capacidad de producción se espera que sea de 2,000 toneladas por año para finales de 2011.

Más de veinte organizaciones han desarrollado investigación sobre nuevos métodos de producir titanio, cuatro grupos han recibido fondos del departamento de defensa de EU: SRI International, MER, FFC Cambridge e ITP. La investigación se ha enfocado tanto en la reducción electrolítica del titanio, un proceso similar a la fundición de aluminio, como a la producción química de polvo de titanio. La reducción electrolítica de tetracloruro de titanio o dióxido de titanio, hasta el momento, no ha demostrado éxito para su comercialización. Sin embargo, los procesos químicos para producir polvo, como el proceso TiRO, son prometedores. El proceso químico más cercano a la comercialización es el proceso Armstrong comercializado por ITP. Más adelante se darán los detalles de estos procesos.⁴

Tabla 3: Comparación reciente del costo del titanio y metales sustitutos selectos (precios de contrato, año no especificado). * El precio del mineral es para el rutilo y el precio del metal para el titanio esponja. El precio correspondiente de $TiCl_4$ es 1 US\$/lb.⁵

	Titanio* US\$/lb	Acero US\$/lb	Aluminio US\$/lb
Mineral	0.22	0.02	0.1
Metal	5.44	0.1	1.1
Lingote	9.07	0.15	1.15
Lámina	15-50	0.3-0.6	1-5

³JAMES C. Withers, FRANÇOIS Candarelli. Recent improvements for electrowinning titanium metal from composite anodes. Artículo. Materials & Electrochemical Research (MER) Corporation, Tucson AZ US. Año no especificado.

⁴HOGAN, L., McGinn, E. and Kendall, R., Research and development in titanium: implications for a titanium metal industry in Australia, abare research report 08.2 prepared for the Australian Government Department of Resources, Energy and Tourism, Canberra, March, 2008

⁵FROES, F.H., Mehmet, N.G. and Imam, M.A. 2007, 'Cost affordable titanium - an update', Innovations in Titanium Technology, Minerals, Metals and Materials Society, United States.

VI CONCENTRACIÓN

Los minerales de dióxido de titanio y zircón son los productos principales de la industria de arenas minerales (así se le conoce a minerales con densidad relativa mayor a 2.85). Las arenas minerales valiosas son sólo una pequeña porción del material que es removido en los trabajos de minería, oscilando entre 0.5 y 35%, se encuentran mezcladas con arcillas, limos, arena de cuarzo y otras rocas. Los métodos por los que se concentra mineral de titanio depende de las características del mineral y del yacimiento, dichos métodos son: gravimétricos, magnéticos, electroestáticos y flotación, generalmente combinados. Los métodos también pueden agruparse en procesamiento húmedo y procesamiento seco.

Dependiendo del tipo de material residual asociado con el mineral la separación puede variar, pero en general, el material en el mineral que tiene 150 mm o más de diámetro es tamizado usando cribas vibratorias y regresado a la mina para relleno. La mezcla de arena mineral, arena de cuarzo, arcillas, limos y rocas (menores a 150 mm) es pasada a través de una criba rotatoria (trommel) donde las arcillas, arena y limo son separados de la roca. Si el contenido de arcilla es alto o forma esferas atrapando la arena mineral, se pasa a través de una criba rotatoria similar, previamente al trommel. En este depurador el mineral es rociado con agua a alta presión que rompe las bolas de arcilla liberando la arena mineral.

Es importante que rocas finas, esferas finas de arcilla, raíces y demás materia orgánica sean removidas ya que la mayor parte del equipo empleado tiene finas aberturas, cortadores y tubos que pueden llegar a bloquearse. La mezcla de arena mineral, limo y arcilla, ahora en forma de pulpa, es bombeada a concentración húmeda.

VI.I. Concentración gravimétrica

La pulpa es bombeada a un banco (o bancos) de hidrociclones, en los que se separan partículas muy finas, predominantemente arcillas y limos. El flujo inferior alimenta un tanque de densidad constante. Después es bombeado a alimentadores (a velocidad constante para optimizar el desempeño) de espirales primarios, donde ocurre la separación de minerales pesados de las arenas de cuarzo (la separación gravimétrica usa la diferencia de gravedad específica de los minerales). La espiral consiste en un canal helicoidal cilíndrico con sección transversal semicircular modificada (figura 18 y 19). En la parte superior del espiral hay una caja destinada a recibir la alimentación en forma de pulpa. A medida que escurre, las partículas más pesadas se encuentran en una faja a lo largo del lado interno del flujo de la pulpa y son separadas por aberturas localizadas en la parte más baja de su sección transversal. Cada abertura es conectada a un tubo colector central, a través de mangueras, de tal forma que se juntan los materiales recogidos en las diferentes aberturas en un único producto. Otros equipos de concentración gravimétrica que pueden emplearse son: mesas vibratorias (figura 20), conos Reichert¹ (figura 21), concentradores centrífugos, de medio denso y separadores de gravedad múltiple.

¹<http://www.fstco.com/Publish/Publication/Mineral%20Processing.htm>



Figura 18: Banco de espirales, la imagen también muestra un banco de hidrociclones en la parte superior y en la parte inferior izquierda un banco de conos reichert, todos parte del sistema de separación gravimétrica húmeda

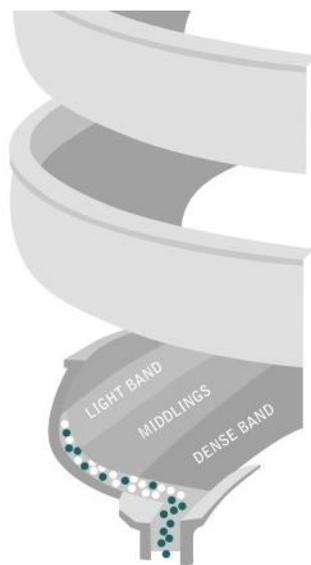


Figura 19: Sección del canal del espiral, los granos de arena más densos se acumulan en la parte baja y a través de pequeños orificios son separados

En Australia, los espirales se emplean en circuitos con las siguientes etapas: primaria, medios, limpiadores, relimpieza o enriquecimiento y colas. El mineral pesado separado en cada etapa pasa a la siguiente para ser aún más enriquecido, los medios son usualmente recirculados, y las colas recuperadas para retener algún mineral pesado valioso. El concentrado de minerales pesados es almacenado antes de ser transportado a la concentración secundaria o planta de separación seca, usando conos deshidratadores o ciclones apiladores, además, se le drena para disminuir la humedad antes de la transportación. El contenido posible de minerales altamente magnéticos es de 90 a 95% después de haber sido procesados gravimétricamente.

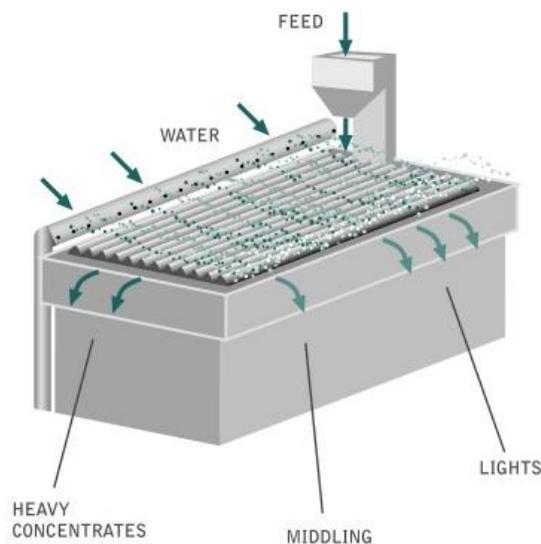


Figura 20: Mesa concentradora, el mineral alimentado como pulpa es distribuido desde el lado con mayor elevación y escurrido sobre la superficie de la mesa, que vibra a una frecuencia previamente definida para obtener la mejor separación de partículas pesadas y ligeras

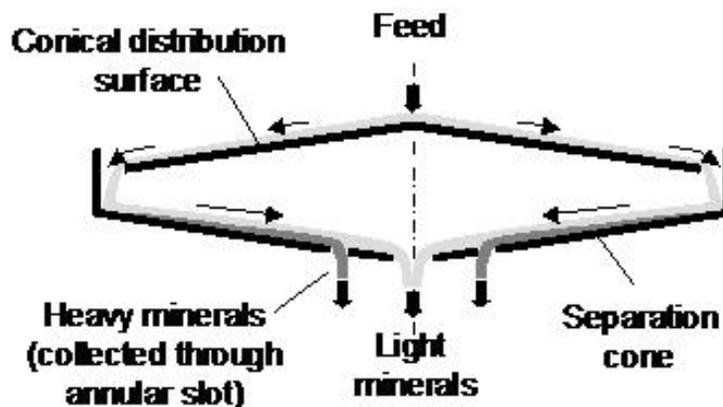


Figura 21: Vista de perfil de un cono reichert, la alimentación se hace por la parte superior central en forma de pulpa y escurre hasta llegar al centro de la parte inferior en donde los minerales ligeros caen en un orificio central mientras que las partículas más densas, que viajan más lentamente, caen en una abertura más separada del centro; agua es alimentada para garantizar el flujo constante de la pulpa; los conos generalmente se encuentran apilados para un máximo rendimiento

En la figura 22 se muestra un proceso de concentración gravimétrica compuesto por bancos de espirales, el mineral es pasado por hidrociclones para que el sobreflujo se envíe a espesamiento, recuperar el agua y regresar los sólidos al sitio de minado para relleno. El bajo flujo pasa a un tanque de densidad constante para después alimentar los primeros espirales, los minerales pesados pasan a espirales de limpieza y relimpieza, opcionalmente puede haber otra etapa de enriquecimiento, lo que se obtiene es un concentrado de minerales pesados. Los minerales ligeros que se van separando también son tratados en espirales para recuperar

minerales densos que no hayan sido recuperados en la primer etapa, y así maximizar la recuperación de minerales pesados.²

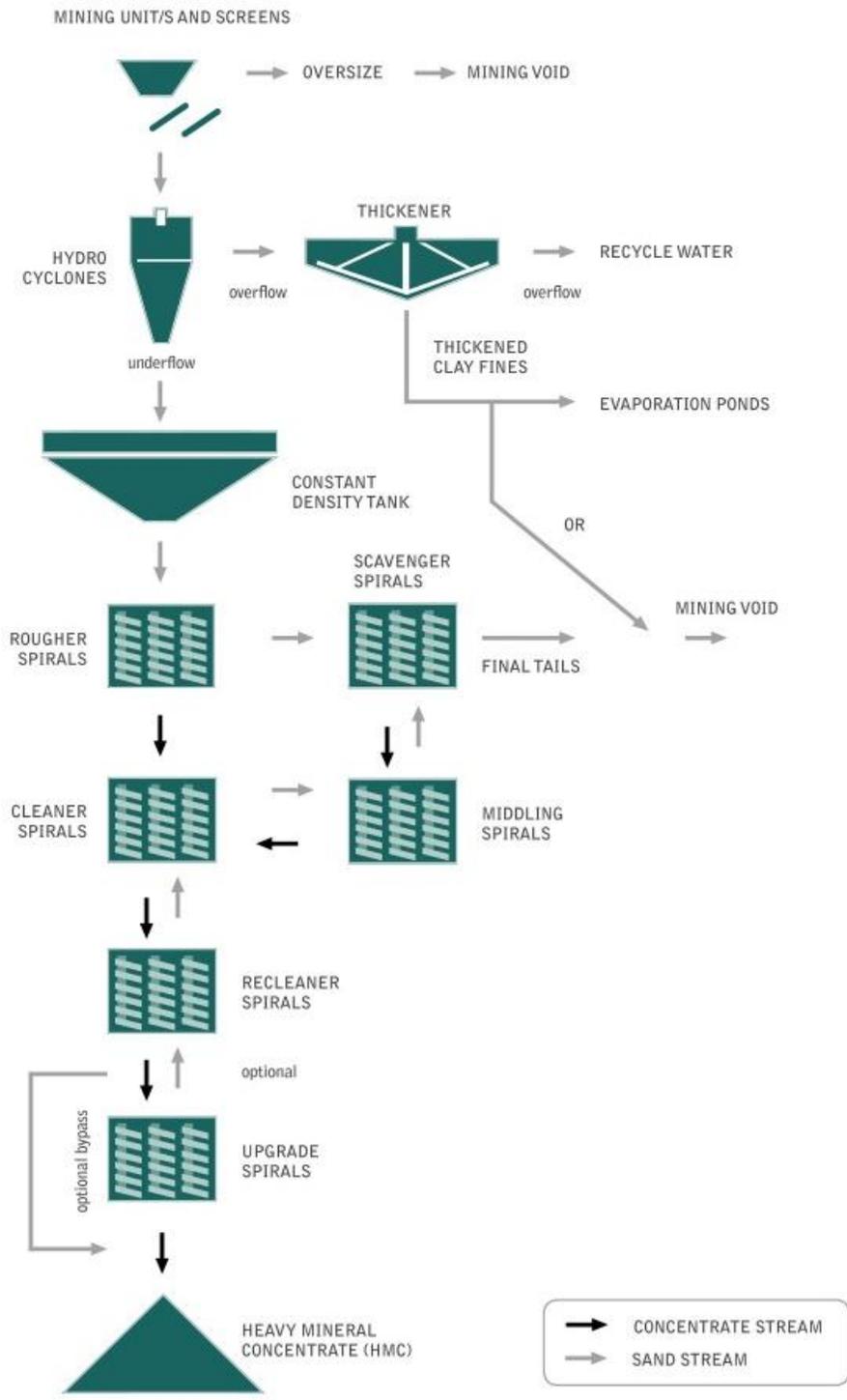


Figura 22: Procesamiento húmedo de arenas minerales empleando bancos de espirales

²www.iluka.com

VI.II. Concentración magnética

Separadores magnéticos, húmedos o secos, se usan para remover la mayoría de la ilmenita, magnetita y hematita, ya que son los minerales más magnéticos en la arena alimentada. Los equipos empleados en las plantas de arenas minerales modernas son:



Figura 23: Separadores electromagnéticos húmedos de alta intensidad



Figura 24: Separadores húmedos de tambor de baja intensidad



Figura 25: Separador de rodillo seco de alta intensidad inducida



Figura 26: Separador magnético seco tipo tambor de baja intensidad



Figura 27: Separador de tambor seco de alta intensidad para tierras raras



Figura 28: Separador de rodillo seco de alta intensidad para tierras raras

La selección de tecnología de separación magnética depende de varios factores del proceso, incluyendo tamaño de partícula, el arreglo específico de los minerales y contenidos, así como su correspondiente susceptibilidad magnética. Adicionalmente, factores de producción y mercadotecnia deben ser considerados.

Los separadores magnéticos secos, incluyendo los de tambor y rodillo, generalmente ofrecen separaciones mucho más precisas que los separadores magnéticos húmedos. La separación magnética seca es más controlable, ya que el medio de separación es aire en lugar de agua, por lo que la separación de partículas es más fácil al no luchar contra las fuerzas de arrastre creadas por el agua. Usar separadores magnéticos secos de tierras raras es claramente ventajoso ya que producen una variedad de productos de TiO_2 y no sólo una separación magnéticos-no magnéticos. Adicionalmente, los circuitos de separadores magnéticos secos de tierras raras requieren normalmente de menos capital y menores costos de mantenimiento y operación, además de ser más fáciles de operar que los separadores magnéticos húmedos de alta intensidad.

Los separadores de tambor de tierras raras son más comunes para separar dos o más minerales paramagnéticos en productos finales separados (o semifinales que requieran más procesamiento), en las etapas iniciales de procesos de separación seca. Adicionalmente, un tambor de tierras raras opera a mayor capacidad unitaria que un separador de rodillo.

Los separadores de rodillo de tierras raras son más comúnmente aplicados a corrientes residuales después de la eliminación de los minerales de alta susceptibilidad magnética. También un separador de este tipo es usado comúnmente para una recuperación mejorada y limpieza final de productos de alto valor, como rutilo y zircón, donde sus grandes fuerzas de campo magnético son requeridas para la separación.

Cuando hay altos niveles de contaminantes magnéticos, la separación electroestática se lleva a cabo como primera etapa seca, seguida por un fraccionamiento magnético usando una combinación de separadores de tierras raras de tambor y de rodillo para producir los diferentes grados de productos minerales de titanio.

Cuando se tienen tamaños de partícula menores a 45 μm se recomienda la separación magnética húmeda, especialmente si no se requiere procesamiento para extracción de zircón o rutilo, además, la flotación y mesas vibratorias pueden ser empleadas para las partículas de sobretamaño y ultrafinos respectivamente.³

VI.III. Concentración electroestática

La separación electroestática, usando un rodillo de alta tensión y una placa electroestática, separa los minerales no conductores como zircón, estauroлита, cianita, cuarzo y monazita de los minerales conductores como rutilo, leucóxeno e ilmenita residual. Para incrementar la eficiencia de la separación electroestática, el concentrado de minerales pesados es atricionado, limpiando así la superficie mineral. Esto se efectúa por agitación vigorosa de la pulpa causando que las partículas minerales colisionen y froten sus superficies. Aditivos químicos ocasionalmente son agregados para mejorar el proceso.

Los minerales conductores son limpiados con otro separador electroestático para separar minerales contaminantes no conductores a niveles comerciables, y con separación magnética para separar rutilo, leucóxeno, e ilmenita residual en productos de rutilo, alto titanio (Hyti) e ilmenita.

Los minerales no conductores pasan a través de un circuito húmedo de separación gravimétrica para separar el cuarzo y otros minerales ligeros del más pesado que es el zircón. El concentrado de zircón es secado y limpiado con separación electrostática para reducir el contenido de TiO_2 a menos de 0.15% y con separación magnética para separar los minerales ligeramente magnéticos como monazita y estauroлита residual. Se usan mesas de aire para separar finos de cuarzo y cianita a niveles comerciables. Una lixiviación de contacto de alta temperatura se usa para separar el fierro superficial. Con un separador de rodillo de tierras raras se separa el zircón débilmente magnético del producto lixiviado para producir un zircón de grado cerámico de alto valor.

³DOBBINS, M., DOMENICO, J., and DUNN, P. A discussion of magnetic separation techniques for concentrating ilmenite and chromite ores. The 6th International Heavy Minerals Conference 'Back to Basics', The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2007

Para optimizar el rendimiento de un separador deben considerarse las siguientes variables: flujo de alimentación, velocidad del rotor, posición y voltaje del electrodo, y la posición del separador del producto obtenido.

En la figura 29 se muestra un separador electrostático de rodillo de alta tensión, la alimentación se realiza sobre el rodillo conectado a tierra y entra al campo de un electrodo ionizado cargado, las partículas alimentadas aceptan una carga por bombardeo de iones. Las partículas conductoras pierden su carga en el rotor conectado a tierra y son lanzadas desde la superficie del rotor por la fuerza centrífuga, lejos de la superficie de este. Las partículas no conductoras no son capaces de disipar su carga rápidamente en el rotor, y de ese modo son atraídas a su superficie.

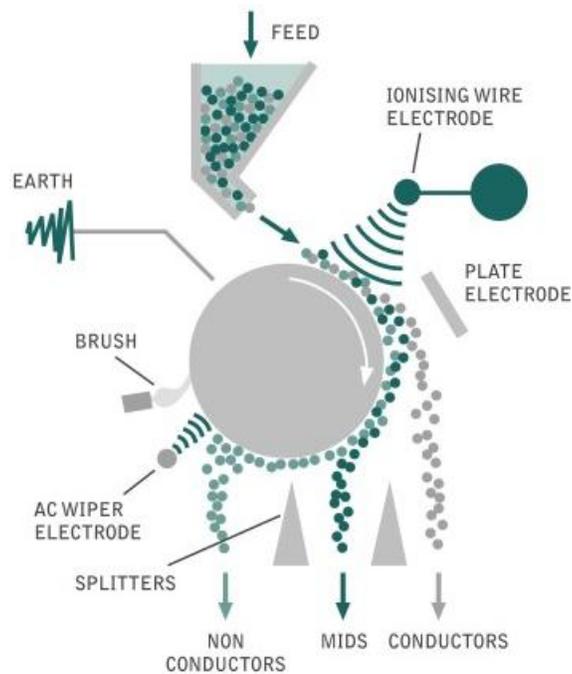


Figura 29: Separador de rodillo de alta intensidad

En la figura 30 se muestra un separador electrostático de placa, los minerales a separar son alimentados sobre la placa conectada a tierra, los conductores son empujados por el efecto del electrodo a una distancia suficiente para pasar al área donde los no conductores no llegan.

Se puede lograr, aproximadamente, una concentración de minerales pesados valiosos de aproximadamente 98%.

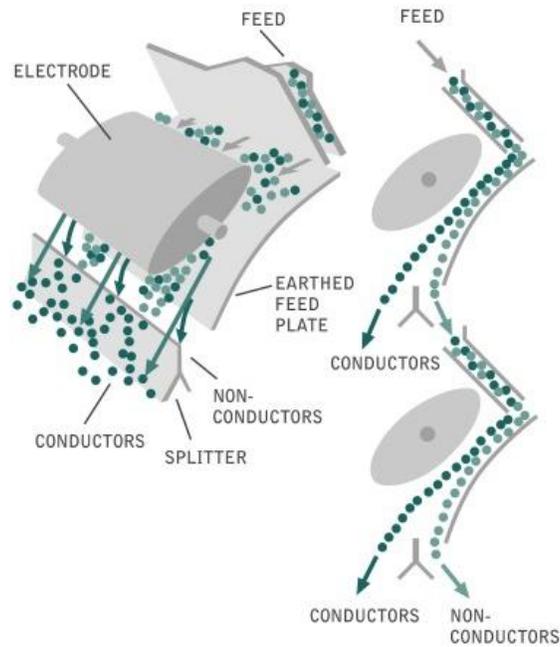


Figura 30: Separador electroestático de placa, en la parte derecha de la imagen se muestra el arreglo de dos separadores de placa para tener una separación más selectiva de minerales conductores de no conductores

En la figura 31 se muestra un diagrama de procesamiento seco de arenas compuesto por un separador magnético de tambor para tierras raras que separa ilmenita y leucóxeno que pueden ser limpiados electroestáticamente. Los no magnéticos pasan a un circuito de separación electroestática en el que serán separados rutilo y zircón, cuarzo y otros minerales son retirados gravimétricamente.

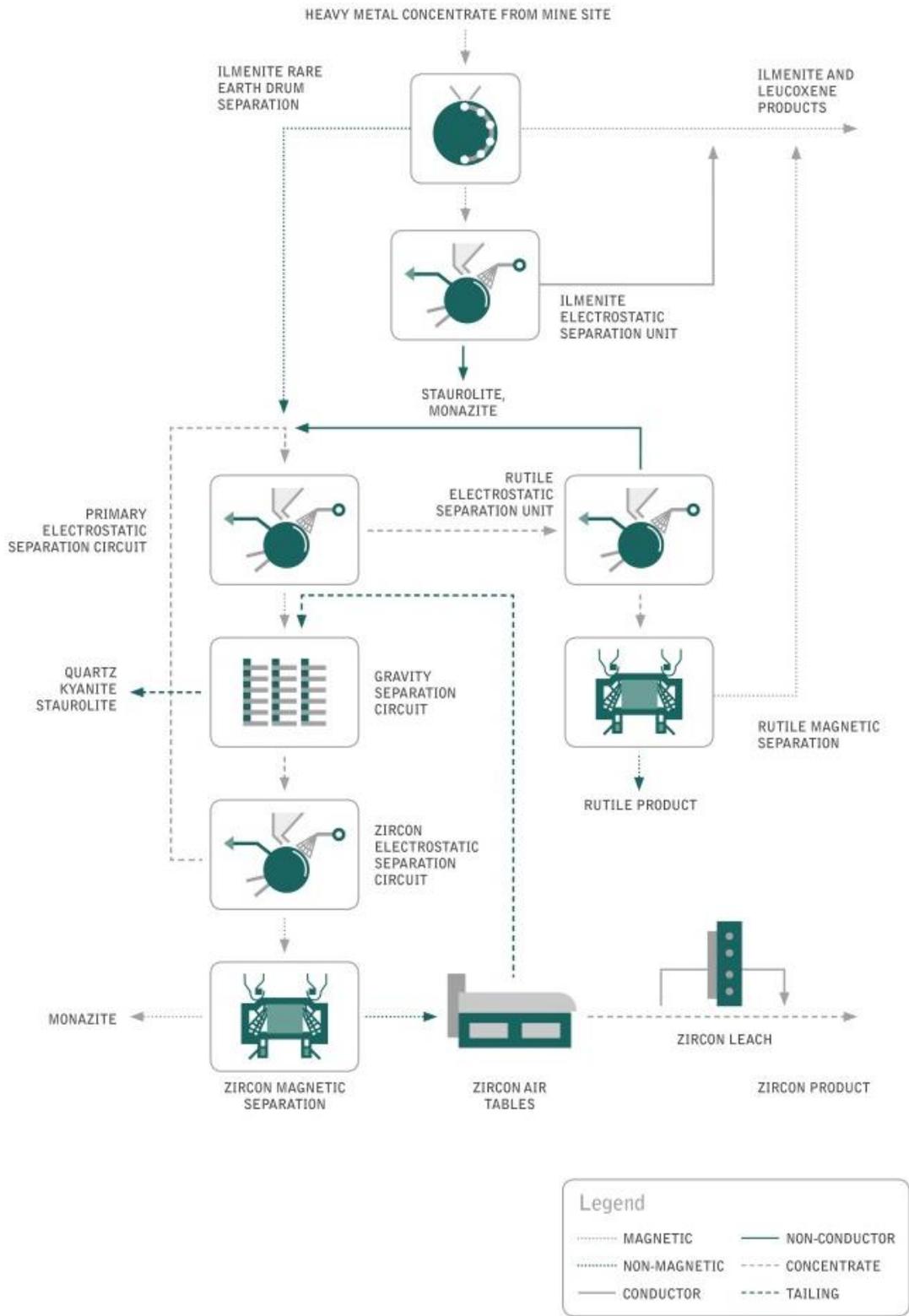


Figura 31: Procesamiento seco de arenas minerales

VI.IV. Concentración por flotación

Cuando los minerales de titanio no son extraídos de yacimientos de arenas, aparte de los métodos descritos anteriormente, se puede usar la flotación, técnica de concentración de minerales en húmedo, en la que se aprovechan las propiedades físico-químicas superficiales de las partículas para efectuar la selección. En otras palabras, se trata de un proceso de separación de materias de distinto origen que se efectúa desde sus pulpas acuosas por medio de burbujas de gas y a base de sus propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas. Para lograr una buena concentración, se requiere que las especies que constituyen la mena estén separadas o liberadas, esto se logra en las etapas previas de trituración y molienda. Para la mayoría de los minerales, se obtiene un adecuado grado de liberación moliendo a tamaños cercanos a los 100 micrones (0,1 mm). Al aumentar el tamaño de la partícula, crecen las posibilidades de mala adherencia a la burbuja; en tanto que las partículas muy finas no tienen el suficiente impulso para producir un encuentro efectivo partícula-burbuja.

Para que las condiciones físico-químicas sean óptimas, se agregan sustancias químicas que pueden clasificarse como: colectores (sustancias orgánicas que se adsorben en la superficie del mineral, confiriéndole características de repelencia al agua [hidrofobidad]), espumantes (agentes tensoactivos que se adicionan con objeto de estabilizar la espuma, disminuir la tensión superficial del agua, mejorar la cinética de interacción burbuja-partícula y disminuir el fenómeno de unión de dos o más burbujas [coalescencia]) y modificadores (tales como activadores, depresores o modificadores de pH, se usan para intensificar o reducir la acción de los colectores sobre la superficie del mineral). En resumen, es necesario incrementar la propiedad hidrófoba en las partículas minerales de una pulpa para facilitar la flotabilidad.

El contacto partícula-burbuja se acerca hasta el punto en que la película de agua que las separa es muy fina. En este momento para que la partícula pueda acercarse más a la burbuja tiene que superar lo que se considera una barrera energética. Para las partículas hidrofílicas, en que la asociación de la partícula con las moléculas de agua es muy firme, esta barrera nunca se supera y las partículas no flotan. Para las partículas hidrofóbicas, la barrera queda repentinamente rota por fuerzas poco estudiadas, permitiendo un contacto trifásico (sólido-líquido-gas).

VII REFINACIÓN Y REDUCCIÓN

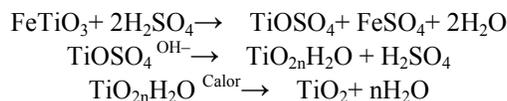
La industria del titanio se encuentra a la espera de un nuevo proceso que sustituya al utilizado desde hace más de medio siglo, tanto la producción de rutilo sintético como su reducción han sido objeto de intensa investigación que posiblemente rinda sus frutos en los años venideros, qué procesos se han desarrollado y en que consisten es el tema que se aborda en este capítulo; para fines de consulta se presentan detalles de gran parte de estos procesos, algunos ya abandonados y otros aún en desarrollo.

VII.I. Producción de rutilo sintético

La ilmenita es transformada a rutilo sintético separando el hierro contenido. El proceso que produce el TiO_2 más puro es el del cloruro y comercialmente no existe un proceso que lo supere, sin embargo, el material de alimentación que requiere contener al menos 90% de TiO_2 , por lo que previamente la ilmenita debe ser enriquecida con otros procesos.

VII.I.I. Proceso del sulfato

Ha caído en desuso recientemente debido a los problemas medioambientales causados por la disposición de licores ácidos de sulfato ferroso. Aunque es complejo operacionalmente, depende de una serie simple de reacciones químicas:



El mineral, previamente secado y molido, es digerido en ácido sulfúrico. La concentración del ácido es 85-92% pero es ajustada de acuerdo a la composición del mineral. La mezcla del mineral molido y el ácido es agitada por aire comprimido y vapor supercalentado. Cuando la temperatura llega a 100°C empieza una fuerte reacción exotérmica y la mezcla es convertida en una torta porosa que puede contener hierro y sulfatos de hierro o titanio.

Esta torta es disuelta en agua o ácido diluido para formar un licor negro. El sulfato ferroso es mucho más soluble que el férrico. Posteriormente en el proceso el hierro necesita ser extraído del precipitado del TiO_2 por lo que debe conservarse en estado ferroso. Esto se logra agregando chatarra de hierro que reduce el férrico a ferroso. Una pequeña cantidad de sobre-reducción del licor es necesaria para permitir reoxidación por aire. La sobre-reducción produce una pequeña cantidad de titanio trivalente.

El licor es entonces clarificado por sedimentación para remover residuos insolubles como sílice, zircón y mineral sin reaccionar. Para asegurar una buena clarificación un agente es agregado para flocular los materiales coloidales. Mucho del hierro presente es entonces separado por cristalización como $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (caparrosa), la solución es enfriada a 10°C para este propósito (es posible omitir esta cristalización si la materia prima es de bajo contenido de hierro, como escoria de titanio). Las últimas trazas de lodos son removidas por filtración y la solución es concentrada. La hidrólisis del licor produce un precipitado de dióxido de titanio hidratado, particularmente, es un estado crítico en el proceso, idealmente no debe haber

hierro férrico presente y las condiciones deben ser controladas para que el precipitado pueda ser fácilmente filtrado y lavado. Además, debe producir cristales del tipo y tamaño correcto cuando es calcinado subsecuentemente.

La precipitación se logra con algunas horas de ebullición. Núcleos pueden ser introducidos en esta etapa, o antes de la calcinación. Estos son preparados de tetracloruro de titanio puro y pueden ser producidos en forma de anatasa o rutilo, dependiendo del método de preparación. Aunque los precipitados de los licores de sulfato son invariablemente en forma de anatasa, el tipo de núcleos agregados determina si la calcinación dará anatasa o rutilo. Una precipitación óptima depende de la condición de la solución, calidad de los núcleos agregados y duración de la hidrólisis. El rendimiento del dióxido de titanio hidratado puede ser mejorado si la solución es diluida cuando la precipitación está a punto de concluir, pero una solución excesiva puede perjudicar la calidad. El precipitado es entonces filtrado y lavado con agua. El ácido filtrado es recuperado y un poco de éste recirculado. La pulpa precipitada es lixiviada en condiciones reductoras para disminuir algunas trazas de hierro férrico o ferroso. Después de un lavado final, se hacen adiciones menores de sustancias que ayudan a controlar el crecimiento de los cristalitos.

La calcinación es desarrollada en hornos rotatorios inclinados, internamente encendidos, por donde la pulpa pasa lentamente por gravedad. Conforme pasa por el horno, la pulpa húmeda es secada y son expulsados el agua fuertemente adsorbida, el SO_2 y SO_3 . El efluente ácido gaseoso es lavado para separar el SO_3 y luego se pasa a través de una cama de carbón activado donde el SO_2 es convertido a ácido sulfúrico. Este ácido sulfúrico es recirculado a las primeras etapas del proceso. El crecimiento de los cristalitos y, lo más relevante, la conversión a rutilo ocurre en los últimos metros del horno. La temperatura, que es cuidadosamente controlada, de acuerdo al tipo de pigmento que se está haciendo, es usualmente alrededor de 1000°C . Después de la calcinación el pigmento es alimentado directamente en un enfriador. El enfriamiento debe ser relativamente lento para evitar la formación de titanio trivalente que puede afectar adversamente el color.

Al producir una tonelada de pigmento de TiO_2 el proceso del sulfato puede producir varias toneladas de productos alternos. Mucho del fierro presente en el mineral original que es separado como caparrosa (FeSO_4), es usado en el tratamiento de aguas residuales y en la agricultura.¹

VII.I.II. Proceso Becher

Adecuado para ilmenita intemperizada que tiene bajas concentraciones de cromo y magnesio, y para concentrado de ilmenita que debe contener entre 58 y 63% de TiO_2 para enriquecerla a más de 90%. En la figura 32 se muestra el producto de este proceso que consiste en las siguientes etapas:

1.- El primer paso del proceso tiene como objetivo reducir el fierro contenido en la ilmenita a su estado metálico. Fierro, carbón y azufre son alimentados a un horno rotatorio con una temperatura de salida de 1050 a 1150°C . Hay una reducción parcial de TiO_2 a Ti_2O_3 . El sulfuro reacciona con el fierro y manganeso contenido para formar una compleja fase de sulfuro que es subsecuentemente removida con ácido sulfúrico. Las partículas de gran tamaño son

¹Tioxide Group. Titanium dioxide pigments manufacture and general properties, HUNTSMAN. England 1999. 16 pags.

removidas junto con los residuos de carbón antes de que la ilmenita pase a la etapa de aireación.

2.- La ilmenita reducida, por lotes, es mezclada con agua aireada y cloruro de amonio como catalizador. El hierro metálico dentro de las partículas de ilmenita es disuelto en la solución difundándose en forma de iones hacia la superficie del grano. Aquí es oxidado por la presencia de agua rica en oxígeno, a óxidos de hierro e hidróxidos, los cuales son insolubles precipitando fuera de la solución y después son recogidos como residuo.

3.- La ilmenita resultante de hierro agotado es lixiviada en una solución débil de ácido sulfúrico para separar los sulfuros de manganeso y cualquier hierro metálico residual. El rutilo sintético es entonces lavado, deshidratado y secado listo para despacharse.²



Figura 32: Rutilo sintético producido a través del proceso Becher

VII.I.III. Proceso Benelita

Consiste en someter ilmenita por 9 horas a tostación reductora en un horno rotatorio a 800°C y enfriarla anaeróbicamente, seguido por una lixiviación multietapas en ácido clorhídrico al 20% a presión, 215 kPa y 135°C, en un ciclo de 14 horas o más. El producto lixiviado es calcinado para producir rutilo sintético de 90 a 96% de TiO₂. Este proceso es usado por Malaysian Titanium Corporation en Ipoh, Malasia, también se usa en la India y recientemente en Alabama, EU. Puede ser alimentado con concentrados de ilmenita que contengan al menos 45% de TiO₂. Un atractivo de este proceso es que remueve impurezas como Mg, Ca, U, y Th.³

²KOGEL, Jessica Elzea, TRIVERDI C., Nikhil, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (U.S.) 2006, Nature, 1548 páginas

³WINKLER, Jochen. Titanium Dioxide. Hannover: Vincentz, 2003 (European coatings literature)

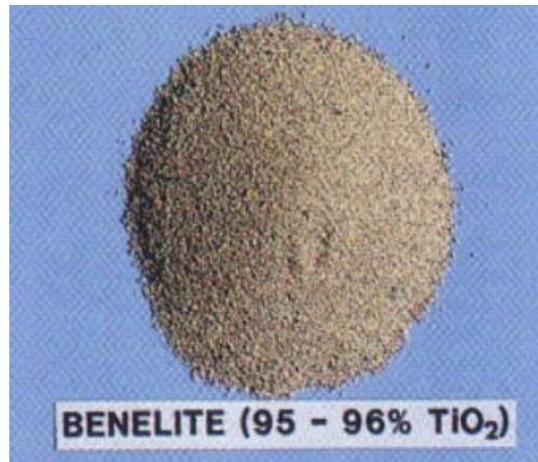


Figura 33: Rutilo sintético producido con el proceso Benelita

VIII.IV. EMRS

En agosto de 2001, AUSTPAC Resources NL y Ticor Ltd (Australia), anunciaron una investigación para establecer una instalación que usaría el proceso EMRS para enriquecer ilmenita a una materia prima preferente para los productores de pigmento que usan el proceso del cloruro. La tecnología EMRS (tostación mejorada y separación magnética, por sus siglas en inglés) es un proceso de tostación controlada que acondiciona la ilmenita para una separación magnética selectiva y una rápida lixiviación en ácido clorhídrico, generando rutilo sintético de alta pureza (figura 34), su ventaja es que puede ser alimentado con ilmenita que contenga menos de 57% de TiO_2 .⁴

VIII.IV.I. Tostación

Tostación magnetizante: el proceso original de tostación ERMS comprendía un simple tostador de lecho fluidizado, operado bajo condiciones controladas (esto permite la formación de una superficie de magnetita en los granos de ilmenita alterada), de manera que la ilmenita contenida en el concentrado tratado, incrementa su susceptibilidad magnética y así es separada con baja intensidad. Por este medio es posible producir una ilmenita esencialmente libre de cromita y granate, en una forma útil para procesarse posteriormente como, por ejemplo, escoria de titanio. La ilmenita magnética producida de esta manera no es adecuada para alimentar el proceso del sulfato porque la fracción de óxido de titanio se ha convertido insoluble en ácido sulfúrico por el proceso de tostación. Sin embargo, esta propiedad es útil si se emplea ácido clorhídrico para remover selectivamente el hierro y otros constituyentes sólidos para producir rutilo sintético. Se notó que cuando la ilmenita magnética es lixiviada en ácido, un 50% del hierro está en estado trivalente requiriendo el uso de reductantes químicos y largos periodos de lixiviación para un resultado exitoso, por tal motivo ahora se usa tostación de dos etapas (oxidación-reducción) para la producción de rutilo sintético.

⁴<http://www.austpacresources.com/erms.php>

Tostación de óxido-reducción: La tostación para lixiviación ácida es llevada a cabo en dos etapas, en la primera el concentrado de ilmenita es tostado en una atmosfera oxidante, de modo que casi todo el fierro es convertido a un estado trivalente; en la segunda etapa, el fierro trivalente es reducido al estado divalente, en el cual está listo para ser lixiviado. La porción de óxido de titanio virtualmente se convierte insoluble cuando la ilmenita es tostada a esas temperaturas (950-1000°C), con un tiempo total promedio de residencia de dos horas, carbón es usado como combustible. La ilmenita caliente reducida es altamente reactiva por lo que se enfría completamente en ausencia de aire al descargar del tostador. A pesar de que la ilmenita acondicionada para lixiviación tiene baja susceptibilidad magnética, la ilmenita tostada tiene propiedades homogéneas y puede ser separada de la ganga y de finas partículas de carbón usando un separador magnético de tambor para tierras raras. Cualquier ganga magnética restante (como cromita o granate) es llevada a la etapa de lixiviación y es removida al final del proceso.

VII.IV.II. Lixiviación en ácido clorhídrico

El fierro que compone la ilmenita tostada es altamente reactivo y rápidamente lixiviado por HCl caliente. Todos los óxidos de calcio, magnesio, manganeso o aluminio que están presentes como impurezas dentro de la ilmenita son igualmente lixiviados. La mayoría del TiO_2 es insoluble, una pequeña cantidad se disuelve inicialmente, pero la mayoría precipita de nuevo en granos de rutilo sintético por hidrólisis como oxiclورو hidratados, y es convertido después a TiO_2 por calcinación.

VII.IV.III. Filtración y lavado

La separación líquido-sólido es llevada a cabo en un filtro de anillo al vacío de cuatro etapas. La primera etapa remueve el licor de cloruro de fierro lixiviado y las tres etapas restantes son usadas para filtrar, lavar y secar con aire. El licor gastado de lavado es usado para absorción de HCl en la sección de regeneración de ácido.

VII.IV.IV. Secado, calcinación y remoción de residuos magnéticos

Los sólidos lavados del filtro son secados y calcinados en un sistema de lecho fluido. Donde se remueve agua y ácido clorhídrico residuales. La calcinación es llevada a cabo a aproximadamente 800°C con un tiempo de residencia promedio de 20 minutos, lo cual produce un rutilo sintético color paja. La calcinación requiere un combustible limpio para evitar la contaminación del producto. Siguiendo a la calcinación, una separación magnética de alta intensidad es usada para remover cualquier material residual magnético, éste es usualmente una pequeña fracción (2-3%). El rutilo sintético producido por el proceso ERMS contiene al menos 97% de TiO_2 , una materia prima premium para pigmento o manufactura de titanio metálico.

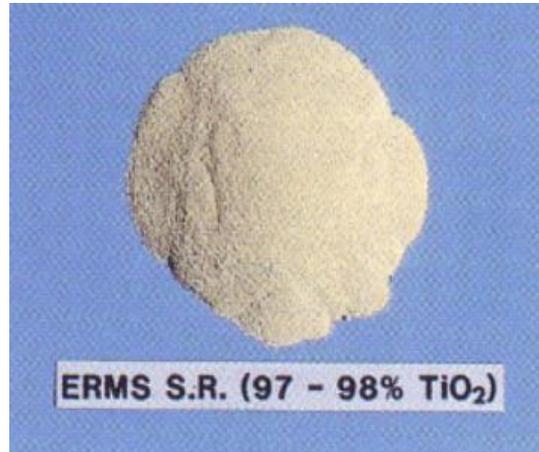


Figura 34: Rutilo sintético producido con el proceso EMRS

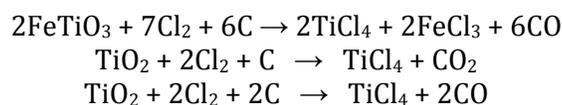
VII.I.V. NewGenSR

Proceso desarrollado por Iluka y Outokumpu-Lurgi Metallurgie que produce rutilo sintético con por lo menos 94% de TiO_2 , puede ser alimentado con concentrado de ilmenita que contenga al menos 50% de TiO_2 . Consiste en la oxidación de la ilmenita en un lecho fluidizado circulante a aproximadamente 1000°C y 1 MPa de presión; luego pasa a un proceso de reducción de baja temperatura, también en un lecho fluidizado circulante con hidrógeno como reductor y media hora de residencia a aproximadamente 700°C y 1 MPa de presión, luego es enfriada. Después, la ilmenita tostada es sometida entre 12 y 14 horas de aireación para posteriormente separar los residuos de lodos de hierro. Se agrega ácido sulfúrico para lixiviar por cuatro horas en autoclave y después lavar y filtrar removiendo el hierro restante. Finalmente el rutilo sintético es secado.

VII.I.VI. Proceso del cloruro

Limitaciones medioambientales y económicas dictan que el mineral de alimentación para este proceso, contenga más del 90% de TiO_2 . Sólo el rutilo natural cumple el requerimiento, pero la ilmenita puede ser enriquecida a través de combinaciones de técnicas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas, como las descritas anteriormente, que producen un rutilo sintético de 90 a 95 % de TiO_2 . Además, minerales de magnetita titanífera pueden ser fundidos para producir arrabio y escorias ricas en titanio. Rutilo, leucóxeno, rutilo sintético y escoria pueden ser mezclados para producir material de alimentación de más de 90% de TiO_2 . DuPont tiene instalaciones en las que ilmenita de alto grado es usada en un proceso de clorinación de un paso.

Primero el mineral seco (entre más alto es el contenido de TiO_2 hay menor pérdida de cloro y menor producción de desechos y subproductos) es alimentado a un clorinador con coque y cloro gaseoso produciendo tetracloruro de titanio:



Otras impurezas son convertidas a sus respectivos cloruros. Una vez que el lecho fluidizado ha sido precalentado, el calor de reacción con el cloro es suficiente para mantener la temperatura. El oxiclورو de vanadio, una impureza con un punto de ebullición similar al del $TiCl_4$, es retirado por reacción con aceite mineral (un claro e incoloro líquido que es subproducto de la destilación del petróleo). El tetracloruro de titanio es condensado y la mayoría de las impurezas son separadas en una destilación fraccionada (el hierro y otros metales pesados se remueven a $250^{\circ}C$), antes de que éste sea recalentado a gas y mezclado con oxígeno caliente a $1,500^{\circ}C$ para que, por medio de la oxidación, se forme rutilo cristalino muy fino, agregando semillas de cristal. La destilación fraccionada es llevada a cabo en dos pasos, en el primero son eliminadas las impurezas de bajo punto de ebullición como CO y CO_2 y en la segunda las de alto punto de ebullición como $SiCl_4$ y $SnCl_4$. El cloro desplazado es recirculado al principio del proceso. Este proceso produce $TiCl_4$ de una pureza superior al 99.9%. El dióxido de titanio sólido es lavado en medio alcalino para remover ácido clorhídrico y cloro residual, después es secado.⁵

Las propiedades del pigmento producido son mejoradas según la aplicación, recubriendo los cristales con óxidos hidratados de sílica, alúmina o zirconia (ZrO_2). Así se maximizan las propiedades ópticas, se mejora la durabilidad y dispersabilidad, y se reduce el tono amarillento.

VIII.I.VII. Otros procesos

Entre otros procesos que han llegado a desarrollarse a nivel industrial se encuentra el proceso Murso, desarrollado en los años 60 y 70 y que producía un rutilo sintético con 95-96% de TiO_2 (patente UK 1225826), la ilmenita era oxidada a una temperatura entre 900 y $950^{\circ}C$ en un reactor de lecho fluidizado cambiando así la estructura cristalina, el hierro férrico era reducido a ferroso y después lixiviado con ácido clorhídrico, los sólidos lixiviados eran filtrados, secados y calcinados. El proceso Wah Chang (patente US 3193376), usado en India, muy parecido al proceso Benelita; el proceso TSR, Tiomin Synthetic Rutile (patentes AU726436B B2, GB2315742, CA 5885324) usado en Canadá y similar al proceso MURSO pero con mejoras, que llega a producir un rutilo sintético con más de 97% de TiO_2 ; y la producción de escoria de titanio que involucra fundir ilmenita en condiciones reductoras en un horno eléctrico formando arrabio de alta pureza que se recupera del fondo, el óxido de titanio es recuperado como escoria con las demás impurezas.

Los procesos que se han desarrollado recientemente, además de orientarse hacia una reducción en el costo de operación, buscan producir polvo de rutilo sintético con tamaños de partícula muy finos y controlados; también se ha investigado la producción de escoria de titanio con muy alto contenido de rutilo. Algunos de estos procesos son las patentes: US 20100266486A1, US 20090061230A1, US 4629607, US 3193376, US 4442075, US 7404937 B2, US 7008602, CA 6531110, NL 6803024, CA 5389355, CA 1329006, CA 2210743, 5225178, WO91/13150, WO/1993/018192, CN 1343745 y US 6517804B1, estas patentes pueden consultarse en internet. Patentes que son modificaciones al proceso Becher son: AU 516155, US 3502460 y WO94/03647.

⁵LÚTJERING, Gred; C. WILLIAMS, James. Titanium. 2ª edición. Springer, 2007. 441 páginas

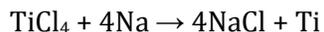
VII.II. Producción de titanio metálico

VII.II.I. Proceso Hunter

Desarrollado por Matthew Albert Hunter en 1910. A principios de los años 80 era todavía el único proceso en Inglaterra, se usaba en una de las cinco plantas productoras de titanio chinas; en Japón y EU también era aún utilizado, de hecho, de la producción mundial de 1980 aproximadamente el 15% empleó el proceso Hunter y sólo en EU fue cerca del 35%.

El tetracloruro de titanio es el punto de partida de éste y del proceso Kroll, es ventajoso debido a que es de gran pureza y el titanio se encuentra separado del oxígeno; por otro lado, el metal reacciona a altas temperaturas con el aire, formando óxido de titanio y no es posible reducirlo con carbón ya que se forma carburo de titanio, como ya se ha mencionado.

El proceso consiste en calentar (700-800°C) el tetracloruro de titanio con sodio en un recipiente de acero hermético, el sodio reduce el TiCl_4 produciendo titanio esponja:



La esponja es separada de la sal y después acondicionada para procesarse según la aplicación a la que será destinada.

Subsecuentemente se adoptó un proceso de reducción de dos etapas. En la primera, TiCl_4 y suficiente sodio líquido para reducir el TiCl_4 a TiCl_2 es alimentado continuamente a un reactor agitado y descargado constantemente. En la segunda etapa, la mezcla fluida que contiene TiCl_2 y la sal fundida formada en la primer etapa, es transferida a un reactor que contiene sodio fundido para terminar la reacción y formar la esponja. Una atmosfera inerte se mantiene en ambas etapas. El reactor de la segunda etapa está posicionado en un horno para el control de la temperatura y complementar la reacción de reducción exotérmica.

Teóricamente una tonelada de titanio y 4.427 toneladas de cloruro de sodio serán producidas por la reacción de 3.592 toneladas de TiCl_4 y 1.742 toneladas de sodio. En la práctica un exceso de TiCl_4 es alimentado para evitar la presencia de sodio libre en los productos de la reacción, porque posee riesgo de fuego y explosión. La mezcla de titanio esponja y cloruro de sodio es despostillada del reactor, fragmentada en pedazos de cerca de 3/8 de pulgada y lixiviada en ácido clorhídrico diluido para disolver la sal. La esponja lavada es secada, tamizada para remover los finos, y compactada para fundición con arco al vacío. A diferencia del proceso Kroll que tiende a formar esponja alta en fierro cerca de las paredes del reactor, la esponja en todos los reactores Hunter es de grado uniforme y de bajo contenido de fierro.⁶

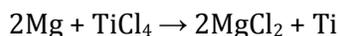
VII.II.II. Proceso Kroll

Es el proceso actual, desarrollado por William Justin Kroll, el cual consiste en reducir el tetracloruro de titanio con magnesio líquido (en exceso de 15 a 20%) a una temperatura de entre 800 y 850°C en una retorta de acero inoxidable con una atmosfera inerte de argón por más de 24 horas, la introducción del TiCl_4 es un proceso gradual debido a que la reacción es

⁶Panel on Assessment of Titanium Availability 1983, Titanium Past, Present, and Future, National Academy Press, Washington DC.

exotérmica y se debe mantener la temperatura constante. Si la temperatura cae por debajo de 712°C el cloruro de magnesio solidifica, mientras que si la temperatura se eleva por encima de 1025°C el titanio comienza a reaccionar con el hierro del reactor.

Teóricamente, una tonelada de titanio y 3.606 toneladas de MgCl₂ se producen por la reacción de 0.92 toneladas de magnesio con 3.592 toneladas de TiCl₄:



Al igual que en el proceso Hunter, el titanio forma una esponja en la pared del reactor con las sales NaCl o MgCl₂ atrapadas en los poros. Cerca de una pulgada de esponja es dejada como revestimiento interno el recipiente de acero, la cual es recuperada después de alrededor de 60 ciclos; esta esponja alta en hierro suele ser destinada para la producción de aleaciones de ferrotitanio.

La esponja y las sales son separadas, ya sea por lixiviación ácida, barrido con gas inerte o por destilación de alta temperatura al vacío; los últimos dos utilizan la alta presión de vapor del MgCl₂ para removerlo selectivamente por evaporación y luego recondensarlo. El método del gas inerte usa argón o helio como gas portador para transportar el vapor de MgCl₂, en el proceso de destilación al vacío, la torta de esponja es calentada *in situ* en el reactor Kroll al vacío, esto permite al volátil MgCl₂ y al exceso de magnesio metálico ser extraídos por evaporación y recondensados en otro recipiente. Este otro recipiente se convierte en el reactor de la siguiente ronda, después de que se le agrega más magnesio; el otro es reemplazado por uno vacío, este proceso semicontinuo es económicamente ventajoso. La esponja resultante de la destilación al vacío tiene el más bajo contenido de volátiles de los tres procesos de purificación. Debido a la alta temperatura (700-850°C) con la que se conduzca la destilación al vacío, la esponja toma pequeñas cantidades de Fe y Ni del recipiente de acero inoxidable. El Ni es especialmente indeseable en aleaciones de alta temperatura ya que reduce la resistencia mecánica cuando supera límites específicos. En el barrido de gas inerte y destilación al vacío, el Mg y el Cl₂ son recuperados y reciclados.

La última etapa en el proceso es la trituración y tamizado de la esponja, los finos son destinados a la metalurgia de polvos. La trituración y el tamizado son realizadas en aire pero requieren cuidado, el titanio es potencialmente pirofórico y algunos fuegos que ocurren durante esta operación pueden contaminar la esponja con regiones ricas en nitrógeno que después resultarán en defectos relacionados con la fundición. Temperaturas muy altas en el proceso de destilación al vacío, reducen la facilidad de subdividir la esponja. A menos que se especifique, los productores de esponja normalmente no se esfuerzan por obtener promedios de partículas de esponja menores a 3 cm. Lo que elimina el costo de una mayor trituración.

El tamaño deseado o especificado de las partículas de esponja depende del producto final. Los granos superiores a 2.5 cm pueden ser usados para hacer titanio comercialmente puro y grados estándar de muchas aleaciones, pero para aplicaciones de alto desempeño, como rotores para aviación, tamaños más pequeños (1 cm máximo) son los preferidos.

Para hacer el lingote, si es lo que se desea, se funde la esponja en un crisol de cobre refrigerado mediante un arco eléctrico de electrodo consumible en una atmósfera inerte.⁷

⁷LÚTJERING, Gred; C. WILLIAMS, James. Titanium. 2ª edición. Springer, 2007. 441 páginas

VII.II.III. Proceso del yoduro

También llamado proceso de la barra de cristal o proceso Van Arkel-de Boer, desarrollado por Anton Eduard van Arkel y Jan Hendrik de Boer en 1925. Este proceso fue el primer proceso industrial para la producción comercial de zircón metálico puro dúctil. Usado también en la producción de pequeñas cantidades de titanio, hafnio, vanadio, torio y protactinio ultrapuros ($10^{-6}\%$ de impurezas).

El titanio impuro es calentado en un recipiente herméticamente sellado dentro del cual se crean bajas ($400-700^{\circ}\text{C}$) y altas ($1300-1700^{\circ}\text{C}$) temperaturas. El yoduro de titanio (TiI_4) se forma al mezclar titanio crudo (en forma de polvo u hojuelas) con una pequeña cantidad de yodo en la zona de baja temperatura, éste es volatilizado (dejando las impurezas como sólidos). El vapor de yoduro de titanio generado se descompone en yodo y metal libre al pasar por la zona de alta temperatura; el TiI_4 funde a 150°C y ebulle a 377°C . Subsecuentemente, el yodo se somete a difusión inversa en el metal crudo, formando otra vez el yoduro, mientras que el vapor del metal es precipitado en una densa capa en un filamento incandescente (1400°C) de tungsteno o del elemento calentado (el filamento está usualmente hecho del mismo metal puro). Todas las impurezas que no forman yoduros son aisladas por refinación de yodo. Las barras producidas son mayores a 4 cm de diámetro y un metro de largo (figura 35). A medida que se deposita más metal, el filamento conduce mejor, por lo que una mayor corriente eléctrica es requerida para mantener la temperatura del filamento. El proceso puede desarrollarse en un periodo de varias horas o varias semanas, dependiendo de la configuración particular.

Generalmente el proceso puede ser desarrollado usando cualquier número de metales y cualquier halógeno o combinación de halógenos, según lo que sea más apropiado para este mecanismo de transporte, basado en las reactividades involucradas.⁸



Figura 35: Barra de titanio cristalizado a través del proceso del yoduro

⁸V. D. Shah, B. P. Sharma, and C. M. Paul, "Preparation of Crystal Bar Titanium by the Iodide Process," *Journal of the Less Common Metals*, 53 (1977), 109-116

VII.II.IV. Electrorefinación directa de titanio esponja

Ambos, el proceso Kroll y el proceso Hunter, son procedimientos de electrorefinación indirecta basada en la producción electrolítica de magnesio y sodio por reducción de $TiCl_4$. El diseño y operación de celdas de prueba para la refinación directa de titanio con alimentación de $TiCl_4$ en un baño de sal fundida (el titanio se recoge en un cátodo de acero y el cloro gaseoso es desprendido en el ánodo de carbón), tuvo problemas de diseño y operación al proceder a escala industrial, aunque esponja de excelente calidad fue producida con una capacidad diaria de más de 190 libras; los obstáculos fueron:

- 1.- La dificultad de preparar diafragmas durables con permeabilidad limitada y baja resistencia eléctrica para dividir la celda en los compartimientos anolito y catolito.
- 2.- La necesidad de prevenir la alimentación en la celda de $TiCl_4$ de Cl_2 saliente producido en el ánodo y la solubilidad limitada de $TiCl_4$ en las sales de cloro fundidas, que requieren suministro para su pronta reducción a solubles $TiCl_2$ y $TiCl_3$.
- 3.- La necesidad de controlar la valencia promedio del titanio disuelto aproximadamente en 2.1, para obtener la deposición de metal grado premium.
- 4.- La necesidad de mantener una atmósfera inerte en la celda aún cuando se retira la esponja depositada en el cátodo y cuando se insertan nuevos cátodos.
- 5.- La necesidad de minimizar el arrastre de la sal fundida y pérdida de subhalidos disueltos.

Las empresas estadounidenses que realizaron investigación sobre reducción electrolítica fueron D-H Titanium company y TIMET, también el Bureau of mines trabajó en el desarrollo de tecnología. La primera, disuelta a principios de los años 80 por el clima económico y por los gastos para completar su programa conjunto, Dow continuó investigando procesos electrolíticos y Howmet en el área de fabricación de metales.

La mejora desarrollada para celdas de gran tamaño fue el diseño y fabricación de un diafragma metálico con electrorrecubrimiento de cobalto o níquel para darle las características eléctricas y de flujo requeridas. El $TiCl_4$ es reducido a $TiCl_2$ y alimentado en un cátodo separado dentro de la celda. El electrolito es una mezcla eutéctica de LiCl y KCl conteniendo cerca de 2% de $TiCl_2$. La temperatura preferida de operación es de 500°C. Los cátodos que recuperan el metal son individualmente sacados, despojados y reemplazados en la celda, en una atmósfera de argón, por un mecanismo operado automáticamente. Una tolva sellada, conteniendo los cristales de titanio y el electrolito arrastrado es enfriado antes de ser abierta para descargar su contenido. Metal cristalino y sales arrastradas son fragmentados a un tamaño de 3/8 de pulgada para lixiviarse con HCl diluido. La solución es entonces procesada para recuperar LiCl y KCl para regresarlo a la celda. El electrolito arrastrado varía con el tamaño de los cristales de titanio, alrededor de una libra por libra de cristales. El titanio D-H producido es extremadamente bajo en O_2 , N_2 , C, Fe, H_2 y Cl_2 .

TIMET operaba plantas piloto de electrorefinación desde 1956. Modelos posteriores producían de 800 a 900 libras de titanio en un depósito de cátodo. La celda usaba un cátodo central metálico de canasta con varios cátodos internos verticales en forma de varillas separados de la pared y ánodos de grafito periféricos a la canasta, la operación era cíclica. El $TiCl_4$ es alimentado a baja velocidad en el centro de la canasta para formar un entramado de cristales de titanio en el interior de la misma. Este depósito poroso servía como diafragma que mantenía bajo el contenido de cloro dentro de la canasta, mientras que permitía que los iones

de cloro migraran al ánodo. TIMET también desarrolló un sistema mecánico para retirar los cátodos depositados en una cámara llena de gas inerte, instalar un nuevo cátodo, y recuperar el gas inerte para reciclarlo.

La celda de electrorefinación desarrollada por el Bureau of mines, que logro hacer titanio de alta pureza, usaba un diafragma cerámico alrededor del ánodo de grafito, como parte de un ensamble de ánodo reemplazable. Un cátodo separado es alimentado con $TiCl_4$ por debajo del nivel del electrolito en la celda, pero las fallas frecuentes en el diafragma creaban dificultades.⁹

VII.II.IV. Proceso Armstrong

El proceso Armstrong (desarrollado por International Titanium Powder) puede ser visto como una modificación del proceso Hunter, en el que el polvo de titanio es producido continuamente. El proceso Armstrong produce titanio por la reducción de tetracloruro de titanio a través de una reacción con sodio: vapor de $TiCl_4$ es inyectado en una corriente de sodio fundido, la velocidad de flujo del sodio excede los requerimientos estequiométricos, enfría los productos de la reacción mientras los arrastra al sitio donde el sodio en exceso y la sal serán removidos. El producto de la reacción es una continua corriente de polvo. Con modificaciones simples del proceso, es posible hacer aleaciones de titanio con aluminio y vanadio.

ITP ha producido titanio con un contenido menor a 0.05% de oxígeno. Éste es lo suficientemente bajo para clasificar el metal como comercialmente puro grado 1.

La ventaja del proceso Armstrong es que es un proceso continuo relativamente simple que hace polvo de titanio. Durante 2010, la planta de producción en Ottawa, Illinois (el término de su construcción se anunció el 17 de octubre de 2009), inició operaciones esperando que para la primera mitad de 2011 se llegara a la máxima capacidad y se ofrezcan en cantidades comerciales polvo de titanio comercialmente puro grados 1 y 2, y polvos de aleación grado 5.

Entre las ventajas del proceso Armstrong sobre el proceso Hunter están que es continuo y opera a baja temperatura, el producto no requiere la purificación adicional de la esponja Hunter, el polvo es adecuado para aplicaciones como metalurgia de polvos y otros procesos de formación rápida, la sal es el único subproducto y puede ser descompuesta en sodio y cloro para reusarse en el proceso.

El polvo de titanio puede ser usado como material de alimentación para tecnologías como deposición laser y moldeo por inyección de metal.

Sin embargo no está claro si el proceso reducirá significativamente el costo de la producción de titanio, usa sodio, un material difícil de manejar, y usa la misma materia prima que el proceso Kroll.¹⁰

⁹Panel on Assessment of Titanium Availability 1983, Titanium Past, Present, and Future, National Academy Press, Washington DC.

¹⁰www.itponline.com

VII.II.VI. Proceso FFC

El proceso Fray-Farthing-Chen (FFC) Cambridge (comercializado en forma de una compañía de propiedad intelectual conocida como Metalysis, con sede en Sheffield, Reino Unido), es un proceso para la extracción de metales y aleaciones de sus óxidos sólidos, por electrolisis en sales fundidas, en el caso del titanio la sal empleada es CaCl_2 .

En el método la electrólisis ocurre preferiblemente con un potencial menor al de descomposición del electrolito. Un compuesto metálico o semimetálico puede estar presente, y el producto de la electrólisis puede ser una aleación de elementos metálicos. Cuando un potencial negativo adecuado es aplicado en una celda electrolítica con el metal que contiene oxígeno como cátodo, la siguiente reacción ocurre: $\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$, el oxígeno ionizado es capaz de disolverse en el electrolito. El proceso también puede ser aplicado a otros óxidos metálicos refractarios y de tierras raras como: Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , SiO_2 , WO_3 , CeO_2 . Algunas de las aleaciones que pueden hacerse son: TiNi , TiAl_3 , Ni_3Al , TiNb , Ti6Al4V y Ni_2MnGa . El titanio y el tantalio son los elementos que se han escalado exitosamente a cantidades en kilogramos.

El proceso, que parte del dióxido de titanio, requiere que éste sea comprado o producido, y como el proceso sólo remueve oxígeno, la pureza del producto depende de las impurezas del óxido alimentado. Una considerable sección de los derechos de propiedad intelectual de Metalysis ha sido generada por la preparación de la preforma del óxido que necesita estar expuesto en el recipiente de reducción de manera que sea suficientemente porosa para permitir que CaCl_2 ingrese, mientras que debe mantener suficiente resistencia mecánica para evitar que se desintegre una vez que el oxígeno ha sido removido. La electrólisis de sales fundidas se realiza con un potencial de aproximadamente 3 volts aplicado entre el ánodo y el cátodo. Al concluir la reducción (entre 4 y 12 horas y de 800°C a 950°C), una esponja metálica queda en el cátodo. Esta esponja refleja la forma de la preforma y potencialmente puede usar tecnologías para productos terminados. Comparada con la esponja Kroll, la esponja FFC es considerablemente más pura con una morfología uniforme en su totalidad. La esponja producida requiere una ligera molienda para convertirla en un polvo áspero, además de que contiene pequeñas cantidades de cloro y calcio residuales que son disueltas en agua destilada o desionizada. Dependiendo de la pureza requerida, una ligera lixiviación puede ser requerida para remover las impurezas superficiales. Una vez lavado, el producto es secado, empacado y preparado para despacharse.

El proceso realmente puede crear buenas expectativas hacia el futuro, no sólo para bajar el costo de producción de materiales metálicos y semimetálicos conocidos, sino también para nuevos materiales que no pueden ser producidos por las tecnologías existentes. Metalysis estima que el costo capital de una planta FFC es menor al 25% de una planta Kroll (típicamente 300m-500m Dls). El potencial de una dramática reducción en el costo del titanio hace que valga la pena seguir investigando en este proceso, de hecho, ha inspirado actividades de investigación académica e industrial dando como resultado los procesos OS, EMR/MSE y el proceso PRP que serán descritos más adelante. Sin embargo, el proceso FFC tiene algunas desventajas, impurezas de hierro y carbón tienden a acumularse en los depósitos de titanio porque el electrodo de alimentación es electronegativo en gran medida, y la dificultad de lograr una alta eficiencia de corriente eléctrica.¹¹

¹¹www.metalysis.com; G. Z. Chen, D. J. Fray, T. W. Farthing (2000). "Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten Calcium Chloride". *Nature* 407 (6802) pag 361

VII.II.VII. TiRO

La organización mancomunada de investigación científica e industrial (CSIRO, por sus siglas en inglés) ha desarrollado el proceso TiRO para producir continuamente polvo de titanio en dos pasos. El proyecto está listo para escalar a nivel comercial, ya que en planta piloto se ha llegado a producir 2 kg de titanio por hora.

El proceso, que se basa en la misma química que el proceso Kroll, el $TiCl_4$ es reaccionado con magnesio en un reactor de lecho fluidizado produciendo un producto intermedio (polvo de titanio contenido en un sustrato de cloruro de magnesio). En la reducción en lecho fluido las partículas sólidas están suspendidas en gas y se comportan como un fluido. La reacción es lenta al principio, pero conforme cloruro de magnesio líquido se empieza a formar, éste es capaz de sostener la reacción incrementando la velocidad. El reactor usa argón como medio fluido, eliminando contaminación potencial con oxígeno o nitrógeno, minimiza el contacto entre el titanio y el recipiente, eliminando la posibilidad de contaminación con hierro. Esta técnica permite la producción de polvo de titanio en una manera continua. La separación del cloro ha sido rediseñada para que también lo sea. El cloruro de magnesio es recuperado y separado electrolíticamente para reincorporar el magnesio.¹²

VII.II.VIII. EMR/MSE

Desarrollado en la universidad de Tokyo por el profesor T. Okabe, graduado de la universidad de Kyoto, donde estudio con el profesor Ono, uno de los creadores del proceso OS. Con su propio grupo en Tokyo estudia procesos electroquímicos y metalotérmicos.

Las siglas en inglés EMR/MSE significan Reacción Electrónicamente Mediada/Electrólisis en Sal Fundida. El TiO_2 en polvo o preformado es colocado en un soporte, una aleación de Ni y Ca es colocada en el fondo del reactor, un ánodo de carbón, con una sal fundida como electrolito, que puede ser $CaCl_2$ a 1173°K. Durante la etapa de reducción no se suministra corriente al ánodo de carbón pero se forma una celda electroquímica entre el cátodo de TiO_2 y la aleación reductora. Durante esta fase del ciclo, el TiO_2 es reducido y se forman iones de calcio, produciendo titanio puro. Utiliza una reacción electrónicamente mediada en la reducción metalotérmica para prevenir con efectividad la contaminación por impurezas. El potencial electroquímico del electrodo de alimentación es medido intermitentemente (figura 36).

Una de las características es que la reducción del TiO_2 se da sin ningún contacto directo con la aleación reductora porque el titanio es reducido por los electrones descargados por el reductor. La reducción y el suministro de energía para producir la aleación reductora pueden realizarse separadamente. Esto hace posible llevar a cabo la reducción durante el día, y la electrólisis para producir la aleación reductora durante la noche.¹³

¹²<http://www.csiro.au/science/TiRO.html>; HOGAN, L., MCGINN, E. and KENDALL, R. 2008, Research and development in titanium: implications for a titanium metal industry in Australia, abare research report 08.2 prepared for the Australian Government Department of Resources, Energy and Tourism, Canberra, March.

¹³T. Abiko, I. Park, T. H. Okabe, "Reduction of Titanium Oxide in Molten Salt Medium," 10th World Conference on Titanium, Hamburg, Germany, July 15, 2003

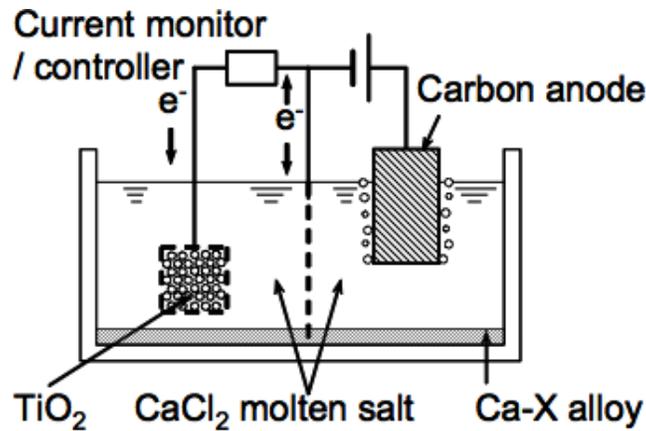


Figura 36: Diagrama de una celda electrolítica del proceso EMR/MSE

VII.II.IX. MER

El proceso, desarrollado por la corporación Investigación de Materiales y Electroquímica (MER, por sus siglas en ingles), inicia con la reducción parcial carbotérmicamente de TiO_2 ($nTiO_2 + C \rightarrow Ti_nO_{2n-1} + CO$), con una relación estequiométrica de Ti_2OC , para producir un compuesto de carbón y subóxidos de titanio (Ti_xO_y-C), la ilmenita podría ser usada para producir aleaciones de ferrotitanio si se toleraran impurezas; el compuesto es usado como ánodo soluble para reabastecer el titanio (liberando iones Ti^{3+}) contenido en un proceso electrolítico con $MgCl_2$, donde se genera electrolíticamente ión cloro en el ánodo reaccionando con el $Ti:O:C$ produciendo *in situ* $TiCl_4$ que es detectado en la superficie del cátodo donde el magnesio generado electrolíticamente reduce el $TiCl_4$ a polvo de titanio regenerando el $MgCl_2$. Una mezcla de CO/CO_2 es liberada en el ánodo. El polvo depositado es retirado de los cátodos y cosechado en una corriente separada que permite un procesamiento electrolítico continuo y es separado de la sal por vacío, como el proceso Kroll. El titanio puede depositarse también como hojuelas o sólido según la composición de la sal y las condiciones de operación (figura 37). Son posibles contenidos de oxígeno menores a 500 ppm, con tamaños de partícula en los rangos deseados para aplicaciones de metalurgia de polvos. El proceso ha sido demostrado en bases continuas desde 2009, la siguiente etapa de escalamiento es producir 500 lb/día, esto hace que MER sea la empresa más cercana a hacer de la electrólisis de titanio un proceso viable.

Siendo un sistema cíclico en el que sólo se alimenta $Ti:O:C$ y se produce continuamente polvo de titanio eliminando el uso por separado de materiales peligrosos, se produce titanio a un costo estimado en la mitad del proceso Kroll.¹⁴

¹⁴JAMES C. Withers, FRANÇOIS Candarelli. Recent improvements for electrowinning titanium metal from composite anodes. Artículo. Materials & Electrochemical Research (MER) Corporation, Tucson AZ US. Año no especificado

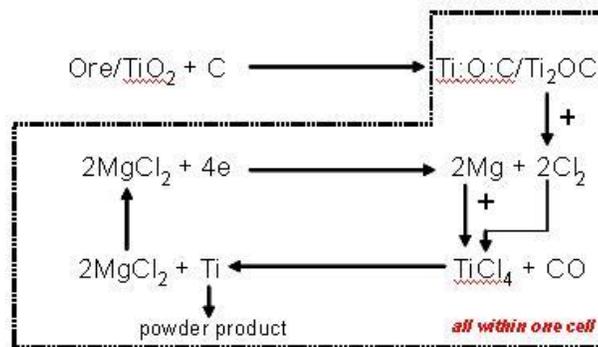


Figura 37: Diagrama de la reacción del proceso Kroll desarrollada en una celda electrolítica

VII.II.X. Idaho Titanium Technologies

ITT es la licencia para aplicaciones de titanio de Plasma Quench Technologies Inc. El proceso involucra la disociación térmica y reducción de TiCl_4 . Para lograr esto, se pasa TiCl_4 por un arco eléctrico en una cámara de vacío, el cual calienta vapor a más de 4000°K formando un plasma. Una corriente de hidrógeno arrastra el gas por una tobera De Laval acelerando el gas a velocidad supersónica (de velocidad cero a mach 3-5 en unos centímetros), expandiéndose y enfriándose. El efecto combinado de rápido enfriamiento, el efecto reductor del hidrógeno y la formación de HCl previenen que reaccione el titanio con el cloro. No hay análisis de impurezas disponibles. Un polvo de hidruro muy fino es formado a 20 Kg/h en un reactor continuo. El reto clave es producir tamaños de partícula entre 50 y 300 micrómetros que pueden usarse en procesos metalúrgicos convencionales basados en polvos. Análisis económicos sugieren que un sistema de producción de polvos comercial podría producir polvo de titanio a 5.19 US\$ por kilogramo (menos del 60% del precio deseado por la industria automotriz para expandir el uso de titanio). Aun así su futuro es incierto.¹⁵

VII.II.XI. OS

Los profesores Ono y Suzuki de la Universidad de Kyoto han investigado la reducción calcotérmica de TiO_2 en un baño de Ca, CaO y CaCl_2 y desarrollado un proceso para producir titanio en forma continua ($\text{TiO}_2 + 2\text{Ca} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{O}^{2-} + \text{Ca}^{2+}$). A 1173°K , CaCl_2 puede disolver 3.9 % molar de Ca, pero cerca de 20 % molar de CaO. La electrólisis se realiza a temperaturas mayores al punto de fusión del Ca, arriba del voltaje de descomposición del CaO (1.66 V), pero abajo del de CaCl_2 (3.2 V). Bajo esas condiciones, CO y CO_2 surgen a partir del ánodo de carbón pero no se forma cloro gaseoso. En el cátodo Ca^{+2} es reducido a Ca y en el ánodo es producido O_2 que se combina con el carbón. Se encontró que la composición óptima de CaO es del rango 1-6 % molar. Cuando partículas de TiO_2 están en contacto con el cátodo se produce titanio con bajo contenido de oxígeno, mientras que si las partículas están aisladas sólo se forman subóxidos. 2000 ppm de oxígeno se lograron en 3 horas, 420 ppm en 24 y presumiblemente se logran menos de 100 ppm en periodos más largos. El producto de la reducción son gránulos ligeramente sinterizados (Figura 38). La aplicación industrial del proceso se ha

¹⁵EHKTechnologies. Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies, A Study Performed For US Department of Energy And Oak Ridge National Laboratory. Enero 2004

analizado conjuntamente con una compañía fundidora de aluminio japonesa. Su futuro es incierto.¹⁶

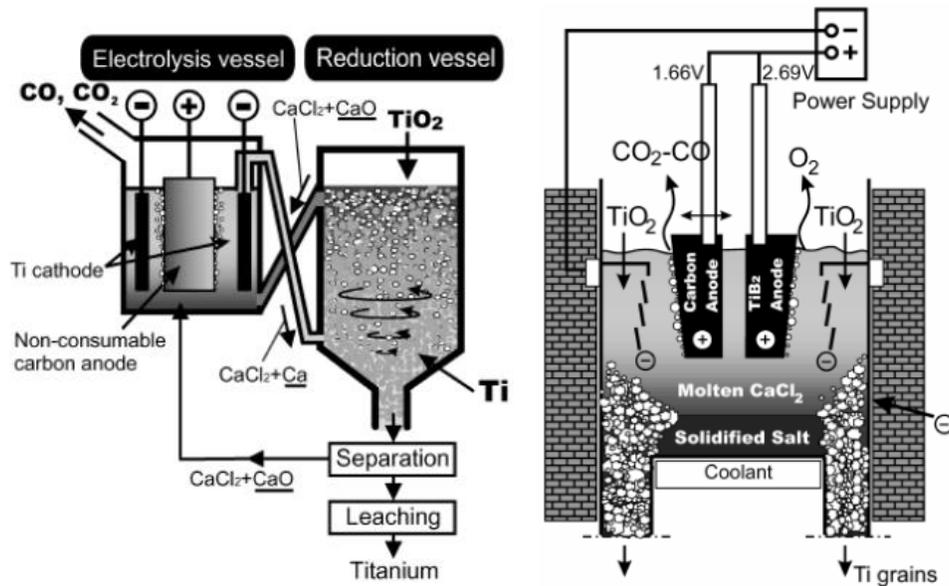


Figura 38: En la imagen de la izquierda se muestra el modelo en el que la electrólisis y la reducción se llevan por separado, la imagen de la derecha corresponde al modelo industrial en el que pueden emplearse un ánodo de carbono consumible o uno no consumible de TiB₂

VII.II.XII. Idaho Research Foundation

Este proceso ha sido denominado “procesamiento mecanotérmico” ya que la reacción es energizada por la energía mecánica del choque de partículas por medio de molienda, más que por energía térmica. Polvos metálicos como magnesio o calcio, o sus hidruros son colocados en aparatos de molienda como bolas, rodillos, varillas o a lo largo de molinos de desgaste con TiCl₄ líquido. Se ha reportado que la molienda promueve la reacción química en estado sólido. Se prefiere hidruro de calcio para que el producto sea hidruro de titanio. La patente 6152982 muestra que cloruros de aluminio y vanadio también pueden ser usados para producir polvo de aleación. El concepto ha sido demostrado pero la viabilidad de llevarlo a escala comercial, no.

La Idaho Research Foundation también tiene otra patente (6136706) que trata sobre un proceso para producir titanio que consiste en hacer titanio gaseoso y después, a través de condensación, transformarlo en titanio sólido. El gas de titanio se hace vaporizando TiO₂ con un haz de electrones en presencia de carbón ($\text{TiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Ti}(\text{g}) + 2\text{CO}$); en una segunda versión de la invención, metano es usado como fuente de carbón reductor, produciendo titanio gaseoso, monóxido de carbono e hidrógeno, los cuales son enfriados posteriormente.¹⁷

¹⁶RYOSUKE O. Suzuki, KATSUTOSHI Ono. OSPROCESS - THERMOCHEMICAL APPROACH TO REDUCE TITANIUM OXIDE IN THE MOLTEN CaCl₂. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) 2003

¹⁷patentes US 6152982 y US 6136706

VII.II.XIII. QUEBEC (RIO TINTO)

Quebec Iron & Titanium (QIT) es un productor reconocido de escoria de titanio. Junto con Rio Tinto y Richards Bay Minerals han presentado una patente para la conversión electrolítica de escoria de titanio en titanio metálico. Hay variaciones del concepto, con diferentes electrolitos, ánodos y métodos de operación. Sin embargo, el concepto primario consiste en verter el electrolito de sal fundida, como CaF_2 en la cámara, luego se vierte la escoria de titanio fundida, la cual se deja depositar bajo el electrolito, seguido por la electrólisis. El electrolito sólido, escoria y metal, forman un autorevestimiento protector en los muros y piso de la celda. Este revestimiento es una característica clave en el proceso, que resuelve el problema de contaminación para tal combinación corrosiva. La electrólisis puede realizarse en uno o dos pasos. En el proceso de los dos pasos, el primero purifica la escoria removiendo las especies menos reactivas como Fe, Cr, Mn, V, etc. Se forman gotitas en la interfase electrolito-escoria del cátodo, y debido a la diferencia de densidad, caen al piso de la celda. Esta mezcla metálica se colecta y remueve a través de un orificio.

Después de que se ha completado la reacción, inicia el segundo paso, operado a una alta temperatura electroliza el titanio de la escoria, el cual también es recolectado en el piso de la celda y removido. Si el proceso es realizado en electrólisis de sólo un paso, una mezcla de escoria y escoria enriquecida de óxido de titanio es usada asegurando que el contenido total de hierro es suficientemente bajo (1.4 % en peso de FeO) para evitar que se requiera removerlo. La escoria de titanio fundida puede ser alimentada continuamente a la cámara, incluso conectandola directamente a un horno de arco eléctrico operante sin exponer la escoria fundida a la atmosfera, o alimentando escoria de titanio sólida durante la operación continua. Desde que varias aleaciones nuevas de bajo costo para la industria automotriz y otros mercados tienen un substancial contenido de hierro, el nivel de hierro ya no representa un problema. Otros óxidos metálicos pueden ser agregados para obtener aleaciones; por ejemplo: alúmina y pentóxido de vanadio pueden ser agregados para obtener el grado ASTM 5 (Ti-6Al-4V).¹⁸

VII. II. XIV. PRP

También desarrollado por el profesor Okabe, el proceso PRP (proceso de reducción de preforma, por sus siglas en inglés) se alimenta con TiO_2 preformado, sinterizado a 1073°K, fabricado con aglutinante y un flujo: CaO o CaCl_2 ; colocándolo por encima de calcio fundido por 6 horas a una temperatura constante entre 1073 y 1273°K. El vapor reacciona con el TiO_2 , dejando Ti y CaO (figura 39). Después se lixivia y lava el producto cuyo contenido de oxígeno es del orden de 2800 ppm. Este proceso es especialmente resistente a la contaminación y es escalablemente flexible, varios tipos de preformas como placas, esferas y tubos pueden ser fabricados con técnicas convencionales. Otra temperatura, flujos y relación flujo/ TiO_2 producen diferentes tamaños de polvo y morfologías.¹⁹

¹⁸patente WO 03/046258 A2

¹⁹T. H. Okabe, T. Oda, Y. Mitsuda, "Titanium Powder Production by Preform Reduction Process," 10th World Conference on Titanium, Hamburg, Germany, July 15, 2003

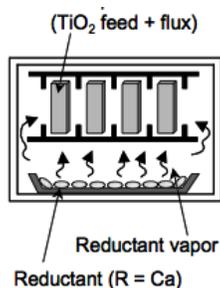


Figura 39: Diagrama del proceso de reducción de preforma

VII.II.XV. Otros procesos

Tabla 1: Procesos desarrollados para producir titanio metálico, prácticamente todos han sido abandonados

PROCESO	CONCEPTO	PRODUCTO
Vartech. Inc.	TiCl ₄ vaporizado reacciona con un agente reductor gaseoso en una atmosfera inerte	Polvo
TiLAC	Modificación del proceso Kroll	Esponja
Flash Reduction, UU	Reducción de TiCl ₄ por vapor de Mg	Polvo
DuPont	Reducción de TiCl ₄ con sodio	Polvo
Aerosol reduction ²⁰	Reducción de TiCl ₄ con sodio	Lingote
Combinación Kroll-HDH ²¹	Reducción de TiCl ₄ con magnesio	Polvo TiH ₂
MHR ²²	Reducción de TiO ₂ con CaH	Polvo
Tresis international	N. D.	Líquido
Mit two-year titanium initiative	Electrólisis	Otro
Vapor-Phase Reduction ²³	Reducción de TiCl ₄ con Mg, ambos en fase gaseosa	Polvo
Norsk Ti	Electrólisis	Polvo

²⁰J. D. Leland, "Economically Producing Reactive Metals by Aerosol Reduction," JOM, 10 (1996), 52-55.

²¹Patentes US 20100166643 A1 y US 6638336 B1

²²Patente US 2427338

²³D. A. Hansen and S. J. Gerdemann, "Producing Titanium Powder by Continuous Vapor-Phase Reduction," JOM, 11(1998), 56-58.

BHP Pollar Titanium ²⁴	Electrólisis en sales fundidas	Esponja
PERUKE ²⁵	Reducción de fluorotitanato con aluminio	Polvo

²⁴G.D. Rigby, I.P. Ratchev, R.I. Olivares, K. Mukunthan, S.A. Bliznyukov, and A.A. Shook. Titanium 2005 – Emerging Technologies session 21st Annual ITA Conference 25-27 September 2005, Scottsdale, AZ, USA.

²⁵Patentes WO 2006/079887 A2 y WO 2009/090513 A1

VIII PARTE EXPERIMENTAL

Para hacer el estudio de concentración de minerales fue necesario primero recolectar muestras, el lugar seleccionado fue la playa Ventanilla (figura 40), con coordenadas 14°40'7.88" latitud norte y 96°34'44.29" longitud oeste, la población más cercana es Mazunte a poco más de 1.5 km al este de dicha playa, entre las comunidades de Pochutla y Puerto Escondido, en la costa del Estado de Oaxaca (figura 41).



Figura 40: Vista de la playa Ventanilla en el Estado de Oaxaca

La zona se caracteriza por poseer una gran diversidad de flora y fauna, colinda con una laguna que se conecta al mar en temporada de lluvias y en la que se encuentran un criadero de cocodrilos y abundantes manglares.



Figura 41: Ubicación geográfica de la playa ventanilla (estrella roja)

Para tomar la muestra fue necesario excavar poco más de metro y medio de profundidad en la arena, como se puede observar en la figura 42, a 10 metros de distancia del mar.



Figura 42: Preparación del sitio elegido para recolectar la muestra de arena de playa



Figura 43 y figura 44: Fotografías en las que se aprecia la diferencia en las tonalidades de los horizontes debido a la presencia de ilmenita

A una profundidad variable, más o menos a partir de metro y medio, se encuentran horizontes de tonalidad oscura, esto es un indicador de la presencia de ilmenita, es esta arena la que fue recolectada. Tres muestras de otros sitios en el Estado de Oaxaca fueron tomadas para realizar una comparación en su composición química: una tomada de las afueras de la comunidad Huitzo (H), 20 km al noroeste de la capital oaxaqueña, y dos más fueron tomadas en la comunidad de Pluma Hidalgo, sitio donde operó una mina de rutilo, una muestra es del interior de la mina (PH1) y otra del exterior (PH2). El análisis químico por elementos mayores y trazas mostró los siguientes resultados:

Tabla 1: Resultados del análisis químico de óxidos de elementos mayores

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	PxC	Suma
Muestra	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
V	40.1	14.893	6.547	22.929	0.591	4.918	6.267	0.946	0.591	0.295	-0.49	97.587
H	1.088	24.353	0.301	28.541	0.197	0.555	21.332	0.405	0.013	16.798	-1.91	91.67.673
PH1	11.608	79.706	2.189	1.393	0.004	0.662	1.691	0.908	0.179	0.014	0.51	98.864
PH2	24.59	37.742	5.875	22.261	0.141	1.282	2.92	1.404	0.789	0.905	-1.06	96.856

Tabla 2: Resultados del análisis químico de elementos traza

	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	V	Cr	Co	Ni	Cu	Th	Pb	Zn
Muestra	ppm													
V	8	155	76	24	683	90	301	328	8	19	<1	15	<5	81
H	4	526	<11	36	47	27	441	117	12	12	<1	<3	<5	44
PH1	4	119	<11	1	147	878	<3	221	9	5	<1	<3	<5	7
PH2	6	464	251	4	106	303	<3	193	25	18	1	<3	<3	121

El análisis se realizó en base seca. Las perlas para medición se prepararon con 5% de muestra y 95 % de fundente TBL:MBL 1:1. La medición se realizó con el programa CONTROL9.QAN. Los elementos traza se midieron en muestra prensada preparada con 10% de cera-C micropolvo, y comparado en el programa TRAZA09.QAN. La pérdida por calcinación (PXC) se determinó calentando 1g de muestra a 950°C por una hora.

El análisis fue realizado en el laboratorio de Fluorescencia de Rayos X-LUGIs, a cargo del Quím. Rufino Lozano Santa Cruz, en el Instituto de Geología de la UNAM.

Cabe resaltar el alto contenido de TiO₂ de la muestra del interior de la mina de Pluma Hidalgo, una ley de titanio de 47.7%, que es considerado el yacimiento de más alta pureza a nivel mundial, actualmente la mina no se encuentra en operación y su futuro es incierto.

Para realizar el estudio de concentración de ilmenita y medir su eficiencia, es necesario conocer su contenido en la muestra, de esta misma manera se llevó a cabo el análisis químico para el mineral concentrado cuyo resultado se presenta más adelante.

El hierro en la molécula de ilmenita se encuentra como FeO mezclado con TiO₂ (FeO.TiO₂), en

el análisis químico se reportó 14.893% de TiO_2 . Con la relación de masas atómicas $\text{FeO}/\text{TiO}_2=0.899$ se calculó el porcentaje de FeO de ilmenita en relación al total de la muestra:

$$14.893(0.899)=13.39\% \text{ de FeO}$$

El contenido de impurezas dentro del mineral se consideró despreciable, también se asumió que todo el TiO_2 se encuentra en la ilmenita y no puro como rutilo. Sumando el porcentaje de TiO_2 y su correspondiente porcentaje de FeO obtenemos que la muestra contiene 28.28% de ilmenita, lo que significa una ley de 8.9% de titanio.

El hierro que no forma parte de la ilmenita se encuentra como Fe_3O_4 (magnetita) o Fe_2O_3 (hematita), la presencia de wustita (mineral de FeO) se descartó debido a su rareza.

Del total del hierro presente en la muestra, el que se encuentra en la ilmenita es:

$$\% \text{ de Fe de la muestra en ilmenita} = \left(\frac{77.7\% \text{ de Fe}}{100\% \text{ de FeO}} \right) (13.39\% \text{ de FeO}) = 10.4\% \text{ de Fe}$$

El hierro ocupa el 77.7% en peso de la molécula de FeO , en la molécula de Fe_2O_3 ocupa el 69.96%, y como el análisis químico reportó 22.93% de Fe_2O_3 , entonces el 16.04% de la muestra es hierro, el 10.4% está dentro de la molécula de la ilmenita y el restante 5.64% está combinado con oxígeno como magnetita o hematita.

El propósito de esta tesis es aportar un proceso de concentración simple y eficiente para ilmenita; la idea es que los habitantes de las comunidades costeras produzcan, a través de una explotación a nivel de gambusinaje, un concentrado comercial aprovechando las propiedades magnéticas del mineral, independientemente de lo que suceda después con dicho concentrado, esto representa una oportunidad de desarrollo para las personas que, justamente, se pueden oponer a la operación de minas de arena de playa con el argumento de que atentan contra la integridad ecológica del entorno. Y es que desarrollar actividades de minería con maquinaria pesada en una playa como la Ventanilla representa un gran riesgo para el equilibrio ecológico, basta con pensar en la presencia de huevos de tortuga enterrados en la arena para entender la poca viabilidad del método, ya que a las tortugas se les tiene por especie en peligro de extinción. En cambio, si sólo se emplean herramientas manuales se puede ser más selectivo, además de tener un mejor control sobre la arena a concentrar enfocándose en los horizontes más ricos; las ganancias obtenidas de la venta de la ilmenita serán entregadas directamente a las personas que la producen, sólo será cuestión de una adecuada organización comunitaria, además serán ellos mismos quienes tengan el control sobre las afectaciones a los ecosistemas.

Por las condiciones naturales del yacimiento en cuestión, la arena puede no ser bombeada como pulpa ya que no se encuentra en el fondo marino o de un río, sino que apenas cerca del suelo superficial, por lo que usar separación gravimétrica puede no ser necesario si magnéticamente se obtiene un buen enriquecimiento.

A menos que la humedad sea tal que llegue a producir aglomeraciones que impidan la separación efectiva de los granos, será necesario calentar la arena hasta evaporar el agua contenida, siendo éste el único tratamiento previo que posiblemente se necesite antes de la separación magnética.

La importancia de que la arena se pase por un separador magnético sólo una vez radica en el efecto de histéresis magnética, que es la persistencia de un magnetismo remanente causado por la orientación forzada de los polos de las partículas y la incapacidad de recobrar su

orientación original debido a los rozamientos moleculares, esto obliga un cierto retraso de la inducción respecto de la intensidad de campo. Dicho de otro modo, tratar magnéticamente la arena varias veces produce, desde la segunda vez, una recuperación menor a la esperada y para contrarrestar el efecto de histéresis se requiere un campo opuesto, lo que complica la operación y demanda una capacitación más compleja, además de que entre mayor sea la intensidad del campo mayor será el consumo de energía, por lo que desde el principio lo ideal será aplicar un campo magnético intenso.

El desarrollo experimental que se presenta a continuación se hizo con la esperanza de demostrar que es posible enriquecer la ilmenita de esta manera tomando como referencia un contenido mínimo de 45% de TiO_2 . Los concentrados de ilmenita varían en cuanto al contenido de TiO_2 mínimo, de 45 a 60%, se toma como referencia 45% sólo por ser el límite inferior.

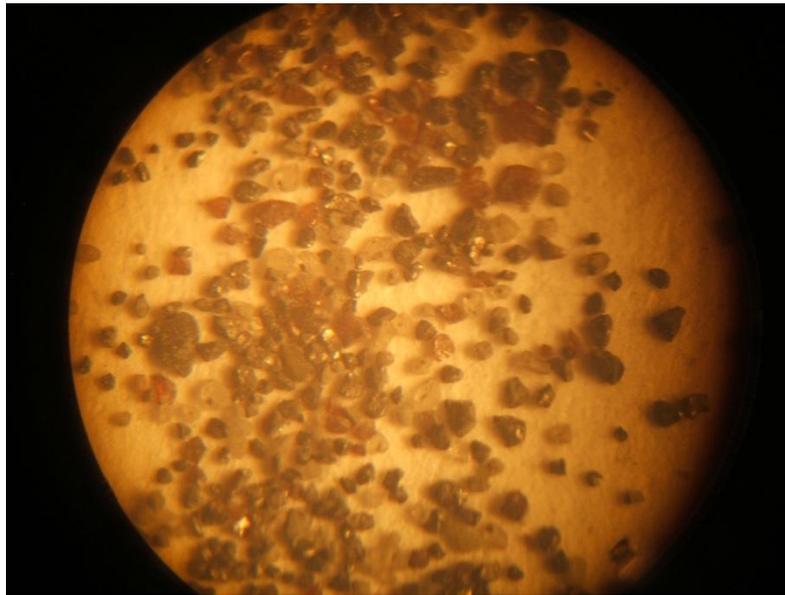


Figura 45: Arena vista a través del microscopio estereoscópico, se pueden apreciar granos transparentes de cuarzo, rojos de hematita y oscuros de ilmenita, otros minerales presentes pero en menor proporción son: magnetita, rutilo, zircón, piroxenos, granate y limonita

La muestra de arena fue secada antes de ser estudiada para evitar aglomeraciones de granos y, para su descripción visual, se observó por microscopio estereoscópico (figura 45), después se realizó un análisis granulométrico, los resultados de éste se muestran en la tabla 8 y la figura 46 es la gráfica de tamaño de partícula contra porcentaje acumulado positivo:

Tabla 3: Distribución granulométrica de la arena de playa

TAMAÑO DE MALLAS (Tyler)	MASA gramos	% MASA	% ACUMULADO +	% ACUMULADO -
>20	0.2	0.04	0.04	100
<20 >30	1.7	0.341	0.382	99.959
<30 >40	8.8	1.769	2.151	99.617
<40 >50	176.5	35.491	37.643	97.848
<50 >60	23.5	4.725	42.368	62.356
<60 >80	178.1	35.813	78.182	57.631
<80 >100	95.1	19.123	97.305	21.817
<100	13.4	2.694	100	2.694

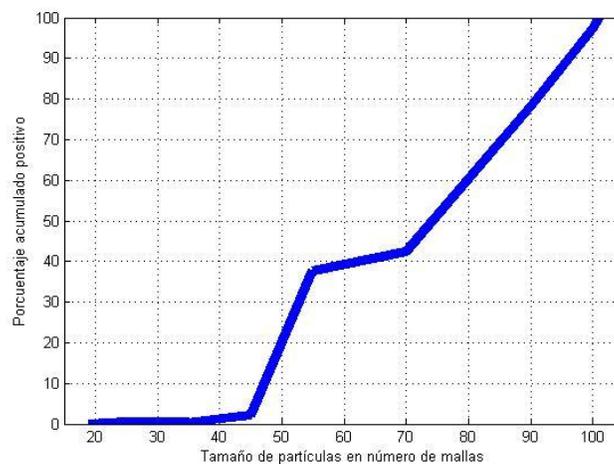


Figura 46: Gráfica en la que el eje de las abscisas representa los tamaños de partícula según el número de mallas, y el eje de las ordenadas el porcentaje acumulado positivo, el 80% acumulado de sobre tamaño corresponde al tamaño de partícula de malla 90.9507

La mayor concentración de tamaños se da entre las mallas 40 y 50, y las mallas 60 y 80; los granos más finos, los que pasaron la malla 100, se presentan en un porcentaje muy pequeño, 2.69%. Para saber si hay un rango específico de tamaño de los minerales magnéticos, con un imán se hizo manualmente una separación magnética de cada intervalo de tamaño, el imán fue acercado a la arena envuelto en papel para que los granos magnéticos pudieran ser liberados al separar el imán del papel, en la tabla 9 se muestran los porcentajes que representa el minera magnético separado con respecto al intervalo de tamaño al que pertenece y con respecto al total.

Tabla 4: Minerales magnéticos separados de cada rango de mallas

TAMAÑO DE MALLAS	MASA gramos	MINERALES MAGNÉTICOS SEPARADOS Gramos	% DE MINERALES MAGNÉTICOS EN INTERVALO	% DE MINERALES MAGNÉTICOS DEL TOTAL
>20	0.2	0.0788	39.4	0.015
<20 >30	1.7	0.072	4.235	0.014
<30 >40	8.8	1.0695	12.153	0.215
<40 >50	176.5	29.36	16.634	5.903
<50 >60	23.5	5.478	23.310	1.101
<60 >80	178.1	33.1294	18.601	6.661
<80 >100	95.1	24.6678	25.938	4.960
<100	13.4	6.9	51.492	1.387
	497.3	100.7555		20.260

Con estos resultados se observa que los minerales magnéticos están presentes en todos los intervalos de tamaño, de lo contrario, de tener un rango específico, se les podría enriquecer haciendo el tamizado necesario. Además, se observa que la quinta parte (20.26%) de la arena es lo que logró separarse manualmente. En la figura 47 se muestran los diferentes rangos de tamaño de arena separados en bolsitas, las bolsitas con arena oscura son las que contienen los granos separados con el imán y se encuentran junto a la bolsa de la que fueron separados.



Figura 47: Arena agrupada en 8 rangos de tamaño de grano, las bolsas con arena oscura contiene los minerales magnéticos separados de las bolsas con la arena de varios colores, la bolsa con los granos magnéticos más gruesos se encuentra en la parte inferior izquierda, puede apreciarse que es una cantidad muy pequeña en comparación con las bolsas de granos de 40 a 50 mallas (extremo inferior derecho), 60 a 80 y 80 a 100 mallas (bolsas centrales de la fila superior), que son las bolsas con mayor contenido de arena; la arena más fina, menor a 100 mallas, se encuentra en la esquina superior derecha

La muestra de arena se recolectó cuidando que fuese principalmente arena negra, por lo que en realidad no puede considerarse una muestra representativa del yacimiento, para los fines de esta tesis se supone que la arena recolectada es una muestra que representa un yacimiento

en el que el contenido de titanio obtenido en el análisis químico es uniforme, en el caso real, la playa Ventanilla dista mucho de ser un yacimiento atractivo; aún empleando maquinaria pesada para explotar la arena, los pequeños horizontes ricos en ilmenita serian disueltos a niveles muy por debajo de las leyes explotables, esto a menos que un estudio geológico demuestre la presencia de minerales de titanio a una mayor profundidad y en cantidades rentables. Es por esto que una explotación a nivel de gambusinaje no deja de ser una alternativa para los yacimientos donde los horizontes de arena requieren ser selectivamente recuperados, dándole importancia económica a las playas como la Ventanilla que no contienen suficiente ilmenita para considerarse yacimientos de interés comercial.

Empleando un separador magnético Franz (figura 48), aumentando progresivamente la intensidad del campo magnético a través del voltaje y amperaje, 10 montones de arena de 100 gramos fueron sometidos a las diferentes intensidades en orden creciente, en la tabla 10 se muestra el mineral retenido, el voltaje, la intensidad de corriente, así como la intensidad del campo magnético.

Tabla 5: Densidad de flujo y mineral retenido en cada prueba

V	A	DENSIDAD DE FLUJO MAGNÉTICO Tesla	MINERAL MAGNÉTICO RECUPERADO Gramos
3	0.05	0.0556	0
4.5	0.07	0.0778	2.91
6.1	0.1	0.1111	8.76
9	0.14	0.1556	9.53
15.7	0.25	0.2778	13.48
25.4	0.4	0.4444	15.74
38	0.6	0.6667	17.14
51.2	0.8	0.8889	17.46
63.8	1	1.1111	18.3
96.6	1.5	1.6666	18.42
149.6	2.22	2.4667	19.31



Figura 48: Separador isodinámico Frantz

En cuanto a la teoría de separación magnética, lo que hay que saber es que en el sistema internacional de unidades, la unidad de intensidad de campo H es A/m , en conexión con el hecho de que el campo (o intensidad de campo) en el interior de un solenoide de n vueltas y longitud l en el cual una corriente de i amperes circula es:

$$H = ni/l$$

En la práctica, la intensidad de campo se maneja en oersteds (Oe), que es el termino moderno, antes se denominaba gauss:

$$1 \text{ Oe} = \frac{1000 \text{ A}}{4\pi \text{ m}} = 79.557 \text{ A/m}$$

Las dimensiones de intensidad de campo en unidades de cgs son $cm^{-1/2}g^{1/2}s^{-1}$.

La densidad de flujo B o inducción magnética:

$$B = \mu_0 \mu H$$

Donde μ es la permeabilidad con la que un objeto es dotado cuando es ubicado en un punto dado de un campo magnético y μ_0 es la constante de inducción o permeabilidad del vacío. B tiene como unidades en cgs el gauss que equivale a 10^{-4} tesla, un tesla equivale a un Vs/m^2 .

En el SI la constante de inducción del vacío μ_0 es $4\pi(10)^{-7} Vs/Am$ ó $1.257(10)^{-6} \text{ henry/m}$.

La susceptibilidad magnética χ se relaciona con la permeabilidad en el sistema cgs por:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi$$

y en el SI:

$$\mu = 1 + \chi$$

Para el caso de cada material la susceptibilidad específica X es:

$$x = \frac{\chi}{\rho}$$

Es así que para calcular la densidad de flujo o inducción magnética aplicada en cada prueba se requiere la intensidad de corriente eléctrica, el número de espiras, la longitud del alambre, la permeabilidad del vacío y la permeabilidad del medio:

$$B = \frac{\mu\mu_0 ni}{l}$$

Desafortunadamente, la susceptibilidad específica de la ilmenita no es un dato que pueda obtenerse de tablas ya que este varía según su pureza (200-1500.[10]⁻⁶ cm³/g) y debe ser medido por métodos especiales, además el separador no provee información sobre su devanado, en cambio debe calibrarse con sustancias especiales que tienen bien definida su susceptibilidad específica (como sal de Mohr FeSO₄(NH₄)₂)¹.

Es por esto que, tomando en cuenta el dato del fabricante que indica que 1.8 amperes generan aproximadamente 20 kilogauss, se supuso un comportamiento lineal entre estas dos dimensiones, es así como la densidad de flujo de cada prueba fue determinada (Tabla 10).

En todas las pruebas los granos de mayor contenido de hierro fueron más favorecidos para ser separados, por lo que las pruebas con baja densidad de flujo atrajeron los granos de magnetita y hematita más puros. Al ir incrementando la densidad de flujo el contenido de titanio en los granos separados se elevó, al permitir que granos con cantidades pequeñas de hierro fueran afectados por la fuerza magnética suficiente para así separarse de los granos diamagnéticos.

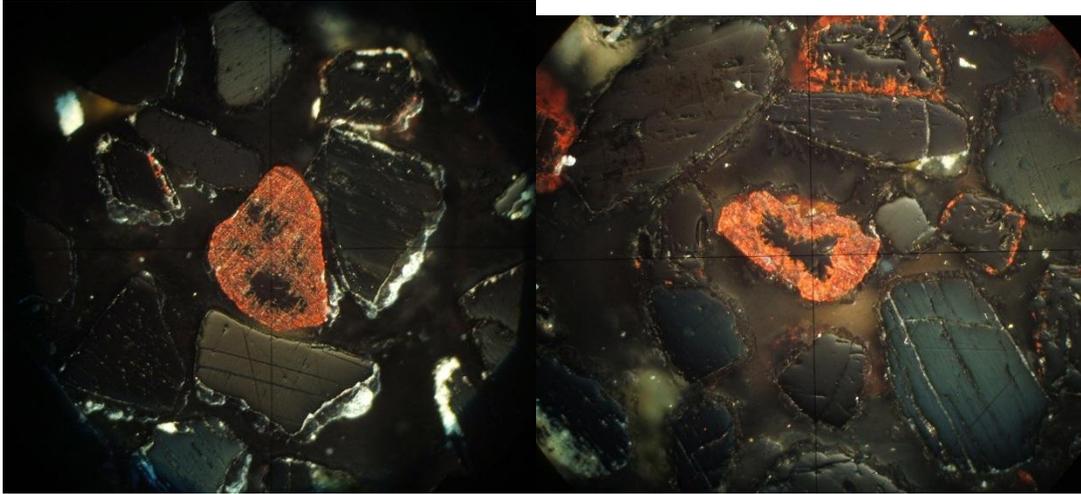
Por lo tanto, la prueba que debió separar los granos con mayor contenido de titanio es la que empleó el campo más intenso. Para saber que tanto se enriqueció el contenido de titanio, los granos fueron analizados químicamente, al igual que las cuatro muestras iniciales, a través de fluorescencia de rayos-X. El contenido reportado de TiO₂ fue de 30.81% y para Fe₂O₃ fue de 61.48%. Esto indica que al no se alcanzó el grado de concentración para fines comerciales (45% de TiO₂); siguiendo un procedimiento de cálculos estequiométricos igual al empleado para determinar la cantidad de ilmenita en la muestra, se determinó que el 58.5% de esta arena separada es ilmenita y que la ley de titanio lograda es de 18.46%, con una recuperación de 19.31%. En cuanto a los demás elementos, los contenidos reportados fueron, de óxidos: SiO₂ 4.07%, Al₂O₃ 0.64%, MnO 0.003%, MgO 0.12%, CaO 0.061%, Na₂O 0.007%, K₂O 0.001% y P₂O₅ 0.002%; la pérdida por calcinación 0.87%. En cuanto a los elementos traza: Rb <1ppm, Sr 8ppm, Ba 1ppm, Y 2ppm, Zr 79ppm, Nb 12ppm, V 19ppm, Cr 45ppm, Co <1ppm, Ni 2ppm, Cu <1ppm, Th <2ppm, Pb <1ppm y Zn 4ppm.

Para conocer la estructura interna de los granos retenidos se realizaron dos superficies pulidas para observar en microscopio petrográfico, la primera con los granos atraídos con 0.077T, en la que es de esperar un alto contenido de hierro; y la segunda con granos retenidos con 0.277T.

Las imágenes de las figuras 49 y 50 corresponden a arena retenida en la prueba en la que se aplicaron 0.0778T, la presencia de hematita puede apreciarse por el color rojizo, en los mismos granos las partes oscuras son ilmenita, esto es, en un mismo grano hay más de un mineral, ilmenita con hematita y/o magnetita; la imagen 51 corresponde a los minerales

¹ SVODOBA, Jan. Magnetic methods for the treatment of minerals. Elsevier science publishers. Ore-dressing división, Council for mineral technology, Randburg, South Africa. 1987. 691 pags.

separados con 0.277T, visualmente hay una menor presencia de hematita en comparación con la otra superficie.



Figuras 49 y 50: Superficies pulidas vistas por microscópio petrográfico, la hematita se ve de color rojo y los granos de gris oscuro son ilmenita

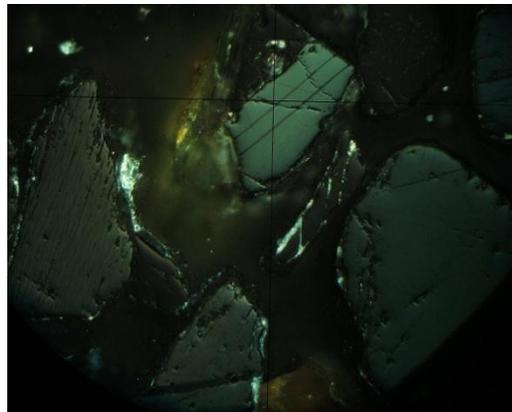


Figura 51: Superficie pulida en la que se aprecian puros granos de ilmenita

La razón de esta textura es que la ilmenita es un mineral común accesorio en rocas ígneas y metamórficas, a altas temperaturas hay una completa solución sólida entre ilmenita y hematita, a bajas temperaturas hay una miscibilidad diferenciada que resulta en la existencia de esos dos minerales pero no como una solución sólida. Esta coexistencia puede resultar en la exolución de laminillas en ilmenitas enfriadas con más hierro en el sistema que se acomodan homogéneamente en el entramado del cristal, este fenómeno se aprecia en el grano central de la figura 49. Esto muestra lo importante que es el tipo de yacimiento que dio origen a la arena, es lo que define la estructura interna de los granos; para el caso de la Ventanilla, el yacimiento que dio origen a la arena es de los conocidos como yacimientos titaníferos de hierro.

Para que sea posible una explotación rentable de estos yacimientos, las opciones son: elevar la ley de titanio haciendo un compuesto con rutilo, lo cual es posible ya que en el Estado de Oaxaca, y no muy lejos de La Ventanilla, está el yacimiento de Pluma Hidalgo, que como ya se mencionó, contiene el rutilo más puro del mundo; la otra opción es la producción de escoria titanífera a través de la fundición de los granos de ilmenita que, al ser de un alto contenido de hierro, también serán una fuente de arrabio.

IX CONCLUSIONES

- El método de concentración propuesto en esta tesis representa una oportunidad de desarrollo para las comunidades cercanas a yacimientos de arenas titaníferas, pero en el caso de la playa Ventanilla no es posible llegar a enriquecer el contenido de titanio a un nivel comercial, la razón es el alto contenido de hierro en los granos de ilmenita, ya que en un mismo grano puede haber intercrecimientos de magnetita, hematita e ilmenita, aunque visualmente sólo se confirmó ilmenita y hematita en un mismo grano; si se desea una separación física de ilmenita y hematita es necesario realizar, con el respectivo incremento en el costo de producción, una molienda ultrafina. Otra opción, de momento inviable, es la producción de escoria de titanio.
- Para que una separación magnética sea adecuada para la producción de un concentrado comercial de ilmenita (45% TiO₂) en un yacimiento playero como el de la Ventanilla, la ilmenita debe ser más pura.

RECOMENDACIONES

- Un estudio enfocado en la histéresis magnética debe realizarse con el fin de conocer su comportamiento para evaluar una separación empleando campos negativos para estabilizar la orientación de los polos magnéticos y así hacer una separación selectiva aprovechando las propiedades magnéticas de los minerales asociados.
- Es indispensable desarrollar investigación relacionada con la producción de la escoria de titanio, lo ideal es que yacimientos que contienen una relación de hierro y titanio como el de la Ventanilla sean más atractivos gracias a la disponibilidad de tecnología que permita una explotación viable.
- Establecer una industria de titanio en México es una verdadera oportunidad de desarrollo, especialmente en la creación de empleo y riqueza. Sin embargo, los retos técnicos y comerciales son muy serios. Hay yacimientos de arenas por prácticamente toda la costa mexicana del Océano Pacífico y en la costa del Atlántico, Tamaulipas es la referencia obligada. Tal parece que la situación del titanio en nuestro país es que quienes tienen conocimiento de su potencial no pueden hacer mucho, especialmente por la falta de recursos, mientras que quienes disponen de los recursos no tienen conocimiento del potencial de este metal tan especial.

BIBLIOGRAFÍA

COLIN J. Dixon. Atlas of economics mineral deposits. Cornell University Press. Ithaca, New York. 1979.

DOBBINS, M., DOMENICO, J., and DUNN, P. A discussion of magnetic separation techniques for concentrating ilmenite and chromite ores. The 6th International Heavy Minerals Conference 'Back to Basics', The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2007.

D.S. van Vuuren, A.D. Engelbrecht, and T.D. Hadley, Opportunities in the Electrowinning of Molten Titanium from Titanium Dioxide, Lournal Of Metals. Octubre 2005.

EHKTechnologies. Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies, A Study Performed For US Department of Energy And Oak Ridge National Laboratory. Enero 2004.

FROES, F.H., Mehmet, N.G. and Imam, M.A. 'Cost affordable titanium – an update', Innovations in Titanium Technology, Minerals, Metals and Materials Society, United States. 2007

G. Z. Chen, D. J. Fray, T. W. Farthing. "Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten Calcium Chloride". *Nature* 407 (6802) pag 361. 2000.

HOGAN, L., McGinn, E. and Kendall, R., Research and development in titanium: implications for a titanium metal industry in Australia, Abare research report 08.2 prepared for the Australian Government Department of Resources, Energy and Tourism, Canberra, March. 2008

JAMES C. Withers, FRANÇOIS Candarelli. Recent improvements for electrowinning titanium metal from composite anodes. Artículo. *Materiasl & Electrochemical Research (MER) Corporation, Tucson AZ US. Año no especificado.*

KOGEL, Jessica Elzea,TRIVERDI C., Nikhil, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (U.S.), *Nature*, 1548 páginas. 2006.

LEYENS, Christoph y PETERS Manfred. Titanio y aleaciones de titanio: fundamentos y aplicaciones. Wiley-VCH, 513 páginas. 2003.

LÜTJERING, Gred; C. WILLIAMS, James. Titanium. 2ª edición. Springer, 441 páginas. 2007.

Panel on Assessment of Titanium Availability. Titanium Past, Present, and Future, National Academy Press, Washington DC 1983.

Roskill Information Services 2007, The Economics of Titanium Metal, fourth edition, Roskill, London, March.

RYOSUKE O. Suzuki, KATSUTOSHI Ono. **OS PROCESS - THERMOCHEMICAL APPROACH TO REDUCE TITANIUM OXIDE IN THE MOLTEN CaCl₂.** *TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) 2003.*

SVODOBA, Jan. Magnetic methods for the treatment of minerals. Elsevier science publishers. Ore-dressing división, Council for mineral tecnology, Randburg, South Africa. 691 pags. 1987.

T. Abiko, I. Park, T. H. Okabe, "Reduction of Titanium Oxide in Molten Salt Medium," 10th World Conference on Titanium, Hamburg, Germany, July 15, 2003.

Tioxide Group. Titanium dioxide pigments manufacture and general properties, HUNTSMAN. England 16 pags. 1999.

T. H. Okabe, T. Oda, Y. Mitsuda, "Titanium Powder Production by Preform Reduction Process," 10th World Conference on Titanium, Hamburg, Germany, July 15, 2003.

V. D. Shah, B. P. Sharma, and C. M. Paul, "Preparation of Crystal Bar Titanium by the Iodide Process," Journal of the Less Common Metals, 53 109-116. 1977.

WINKLER, Jochen. Titanium Dioxide. Hannover: Vincentz, (European coatings literature). 2003

YAMAGUCHI, M., OGASAWARA, T., and ICHIHASHI, H. Development of new titanium production process in Sumitomo Titanium Corporation. *11th World Conference on Titanium*, Kyoto, Japan, 3-7 June 2007.

PÁGINAS ELECTRÓNICAS

www.austpacresources.com

www.csiro.au/science/TiRO.html

www.fstco.com/Publish/Publication/Mineral%20Processing.htm

www.iluka.com

www.itponline.com

www.metalysis.uk

www.minerals.usgs.gov

www.techreview.com/read_article.aspx?id=16963&ch=nanotech&a=f

www.titanium.com

www.titanium.org