

ESTUDIO EXPERIMENTAL PARA LA OBTENCION DE DIOXIDO DE TITANIO A PARTIR DE ILMENITA VIA ACIDO CLORHIDRICO

Pedro Hernández*, Andrés Hurtado, Luis Peñaloza, Jacqueline Romero.

*Departamentos de Química y de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, A.A. 14490. Santafé de Bogotá, Colombia.

Keywords: Titanium Dioxide, Ilmenite.

RESUMEN

Una ilmenita colombiana con un tamaño de partícula que pasa malla 100, se lixivió con soluciones de ácido clorhídrico cuyas concentraciones oscilaron entre 17% y el 41% (p/v), en relaciones estequiométricas de 1.0 a 2.5 veces, temperaturas entre 75°C y 101°C y tiempos de 1 a 5 horas. La mezcla resultante se filtró obteniéndose un licor que contenía entre 70% y 80% del TiO_2 presente en la ilmenita, el cual se hidrolizó térmicamente. El producto final fue obtenido por calcinación a 900°C y posee un contenido de TiO_2 mayor del 97%.

ABSTRACT

A Colombian ilmenite with a particle size less than 100 mesh was leached with (17 to 41% (w/v) hydrochloric acid and solutions in stoichiometric ratios from 1.0 to 2.5 times, temperatures between 75°C and 101°C, and from 1 to 5 hours. The resulting mixture was filtered to obtain a liquor that contained between 70% to 80% of TiO_2 present in the ilmenite, which was thermally hydrolysed. The final product was obtained by means of calcination to 900°C, with a content of TiO_2 greater than 97%.

INTRODUCCION

La producción industrial de dióxido de titanio se realiza a nivel mundial utilizando básicamente dos procesos: uno de ellos emplea ácido sulfúrico e ilmenita como materias primas (vía sulfato), el otro cloro gaseoso y mineral de rutilo (vía cloruro) (5, 7, 12, 15).

A pesar de que Colombia posee varios yacimientos primarios y secundarios de minerales de titanio (11, 13, 19), no existe producción nacional de TiO_2 y por ende se importa todo lo que se consume. A nivel nacional se ha realizado sólo un estudio de factibilidad técnico-económico por la vía sulfato (7).

El presente artículo muestra las condiciones óptimas de laboratorio para obtener TiO_2 a partir de una ilmenita nacional por la vía del ácido clorhídrico. Vía que no se ha probado a gran escala, pero puede ser una ventajosa alternativa respecto a los viejos procesos por: (i) la posibilidad de regenerar el ácido, ocasionando un menor impacto ambiental, (ii) la disponibilidad de materias primas y (iii) la relativa simplicidad del proceso (2, 6, 8, 18).

MATERIALES Y METODOS

La ilmenita procedente de la región del Vaupés posee un contenido de 44.65% de TiO_2 , 21.28% de FeO y 24.1% de Fe_2O_3 . El ácido clorhídrico utilizado, de producción nacional, es de grado industrial con una concentración del 41.09% (p/v).

El proceso optimizado involucra las siguientes etapas: (i) preparación de la muestra, (ii) lixiviación, (iii) filtración, (iv) hidrólisis y (v) calcinación, tal como se describen en el diagrama de flujo (figura 1).

En todos los ensayos se analizó el porcentaje de titanio solubilizado o precipitado, utilizando para esta determinación el método del Reductor de Jones y se le expresó como porcentaje de TiO_2 (3, 10, 14).

LIXIVIACION

A partir de la bibliografía se obtuvo alguna información sobre las variables de la lixiviación: cantidad de ácido, exceso de ácido, temperaturas de operación y tiempo de operación. A estas variables se les aplicó el método Estadístico de Yates (1), obteniéndose así los valores medios con los cuales se desarrollaron los ensayos preliminares de lixiviación.

La investigación se inició a partir de estos ensayos preliminares y una vez analizados los resultados obtenidos, se procedió a utilizar el método de Optimización Multivariable Simplex para mejorar cada vez más los resultados.

Para calcular la cantidad estequiométrica de ácido necesaria para reaccionar con la totalidad del hierro y el titanio presentes en la ilmenita se tuvieron en cuenta las reacciones siguientes que ocurren en el proceso de lixiviación:

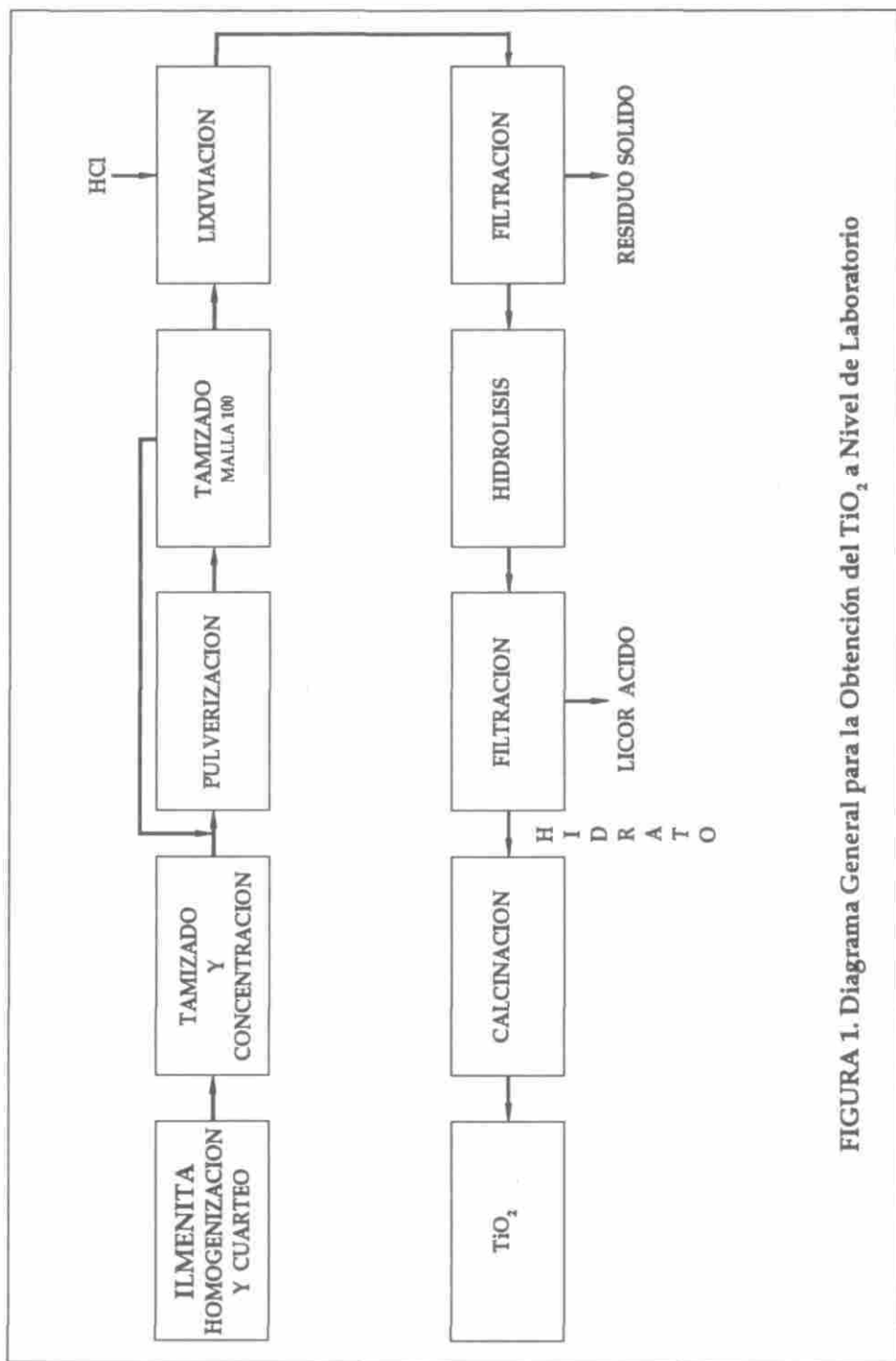


FIGURA 1. Diagrama General para la Obtención del TiO_2 a Nivel de Laboratorio



El intervalo de temperatura utilizado estuvo entre 78.8°C y 83°C porque a temperaturas mayores disminuye el rendimiento de titanio extraído.

En el método de Optimización Multivariable Simplex (4) se consideraron como variables de estudio: la temperatura de operación y la concentración del ácido y como función de calidad la cantidad de titanio extraído.

HIDROLISIS

La hidrólisis del titanio soluble en soluciones fuertemente ácidas se puede hacer por tres vías alternas: (i) por dilución, (ii) por incremento del pH y (iii) por deshidratación térmica de las formas solubles del titanio.

En realidad se obtiene un precipitado de ácido ortotitánico si la hidrólisis se hace por dilución con agua a temperaturas bajas, cercanas a 0°C o por aumento del pH con la adición de hidróxido de sodio o carbonato de sodio. Seideil reporta las siguientes solubilidades para el TiO_2 en soluciones acuosas alcalinas (17), así:

Solución	g TiO_2 /l
NaOH (10%)	0.020 - 0.025
NaOH (36%)	0.060 - 0.100
KOH (10%)	0.300 - 0.450
KOH (40%)	0.700 - 0.900
NaHCO_3 (10%)	0.250
KHCO_3 (12%)	0.500
K_2CO_3 (30%)	0.020

Si se realiza una hidrólisis térmica el precipitado obtenido es ácido metatitanico. Las curvas de solubilidad de estos dos precipitados pueden consultarse en Pascal (16).

CALCINACION

Los hidratos de titanio, luego de lavados con soluciones diluidas de ácido clorhídrico, fueron calcinados a 900°C durante una hora. Los productos calcinados se compararon ópticamente entre sí y contra patrones de TiO_2 industriales usados para pigmentos.

RESULTADOS Y DISCUSION

LIXIVIACION

En los ensayos preliminares se pudo observar:

- La lixiviación siempre arrojó buenos rendimientos para la extracción de titanio cuando la concentración de ácido fue mayor del 37.98% (p/v).

- La relación estequiométrica de ácido clorhídrico a ilmenita (TiO_2 , Fe_2O_3 y FeO) no debe ser inferior de 1.5:1.0, pero con relaciones superiores de 2:1 no se observaron incrementos significativos en la extracción, por ello para la optimización de la lixiviación, por el método Simplex, se usó un volumen de 400 ml de solución de ácido porque la relación estequiométrica del ácido, a las concentraciones de trabajo, excedía suficientemente la cantidad necesaria para reaccionar con 50 g de ilmenita.

- Igualmente estos rendimientos se incrementaron con el aumento del tiempo de reacción, pero para tiempos mayores de las 4 horas no se observaron incrementos significativos en la extracción.

Para aplicar el método Simplex el intervalo de las variables se delimitó entre los siguientes valores: Temperatura de 70°C a 95°C y concentración de ácido de 34.63% p/v a 42.92% p/v. Como punto de partida se tomaron los promedios aproximados de los intervalos anteriores, es decir: temperaturas 83°C y concentración del ácido: 38.78% p/v. El tiempo de reacción y el volumen de ácido se fijaron en 4 horas y 400 ml respectivamente.

La tabla 1 muestra tanto las condiciones de trabajo como los resultados obtenidos en la optimización del proceso de lixiviación, aplicando el método Simplex bidimensional.

Sus resultados mostraron que sólo al acercarse a las condiciones del ensayo L-3 se pudieron obtener los mejores rendimientos en la extracción del titanio contenido en la ilmenita.

Tabla 1. Resultados de la optimización de la lixiviación por el método Simplex

ENSAYO	TEMPERATURA (°C)	CONCENTRAC. HCl(% p/v)	VOLUMEN FILTRADO (ml)	CONCENTRAC. FILTRADO (g TiO ₂ /l)	%TiO ₂ EXTR.
L-1	78.8	37.98	1000	16.84	75.45
L-2	87.2	37.98	1272	12.98	73.97
L-3	83.0	40.37	1000	18.44	82.61
L-4	74.6	40.37	1000	15.67	70.23
L-5	78.8	40.37	1000	17.63	79.18

Volumen de ácido = 400 ml. Peso ilmenita = 50g. Tiempo = 4h.

Por último, sobre el proceso de lixiviación se puede observar lo siguiente:

- A mayor concentración de ácido, mayor fuerza de ataque al mineral, pero ello mediado por un volumen de solución que facilite un efectivo mojado y la transferencia de masa.

- El titanio lixiviado se encuentra en la solución formando diversos oxiclорuros como $TiCl_3OH$, $TiCl_2(OH)_2$ y $TiCl(OH)_3$ que pueden pasar a ácido ortotitánico, $Ti(OH)_4$, por dilución o a ácido metatitánico $TiO(OH)_2$ el cual es insoluble en soluciones de ácido clorhídrico calientes (9).

HIDROLISIS

Los diferentes ensayos realizados con el fin de hidrolizar el titanio en solución mostraron que este proceso se favorece cuando el licor se adiciona lentamente sobre unos núcleos de semilla de TiO_2 hidrato en ebullición. Dichos núcleos se obtienen a partir del mismo licor a hidrolizar, colocando en ebullición un pequeño volumen de licor que puede corresponder como máximo a un 2% del volumen total.

La reducción previa del ión férrico a ferroso, en el proceso de lixiviación, fue importante para esta etapa por cuanto facilitó el posterior retiro del hierro en la solución resultante de la lixiviación, cristalizando como $FeCl_2$ (1); minimizando así la presencia de hierro en el licor de hidrólisis y evitando una posible coloración amarilla del producto en la posterior calcinación de los precipitados de titanio obtenidos en la hidrólisis.

En la tabla 2 se pueden apreciar las variables monitoriadas y controladas en el proceso de hidrólisis, así como los resultados obtenidos en éste.

La diferencia entre el ensayo L-6 y L-3 es la adición de hierro en polvo, al final del proceso de lixiviación, para reducir el ion férrico en solución, ocasionando esta variante tan solo una reducción del 0.95% en la extracción del titanio presente en la ilmenita.

Se observó que: (i) la temperatura de hidrólisis no debe ser menor de 95°C, temperaturas mayores permiten reducir el tiempo de hidrólisis; (ii) el tiempo de hidrólisis no debe ser inferior a 3 horas para poder alcanzar una importante recuperación del titanio presente en solución, por ello en la optimización de este proceso se incrementó el tiempo de hidrólisis de 200 a 270 minutos, lo cual permitió aumentar el porcentaje de TiO_2 hidrolizado de 58.44% al 92.15%, considerado como bastante satisfactorio.

CALCINACION

En la comparación visual entre patrones de pigmentos industriales de dióxido de titanio y los productos de calcinación de los hidratos de titanio precipitados se observó mejores características de blancura y opacidad para aquellos precipitados calcinados en presencia de aditivos. A los hidratos H-1 y H-2 se les adicionó previamente un 0.5% en peso de ZnO y K_2O como aditivos, para favorecer la formación de la estructura de rutilo con buenas propiedades de blancura y opacidad (5, 15).

Los contenidos de TiO_2 en los productos de calcinación fueron siempre mayores del 97%, lo cual representa un buen resultado si se compara con los datos reportados por la literatura que oscilan entre 96% y 99% de TiO_2 (5), (15).

En síntesis la producción de dióxido de titanio a partir de una ilmenita, que contiene un 44.65% TiO_2 , por la vía del ácido clorhídrico permitió extracciones

Tabla 2. Resultados de los Ensayos de Hidrólisis Térmica de la Solución L-6

Ensayo	Condiciones		Peso Precipitado (g)	Conc. inicial en la soln. (g TiO_2 /l)	Conc. final en la soln. (g TiO_2 /l)	% TiO_2 Hidrolizado	% TiO_2 en el Precipitado
	Temp. (°C)	Tiempo (min)					
H1	95	200	2.5749	42.40	8.3599	58.44	89.62
H2	95	270	4.0089	42.40	1.5790	92.15	96.88

superiores al 82% del TiO_2 presente en el mineral y recuperaciones en la hidrólisis no inferiores al 96% como TiO_2 del titanio disuelto, dando como producto final un dióxido de titanio con una pureza mayor del 97% como TiO_2 , con óptimas propiedades ópticas. Estos buenos resultados invitan a realizar futuros proyectos de escalado.

REFERENCIAS

1. Adler, Y., *"The Design of Experiments to find Optimal conditions"*. Moscow, MIR Publishers, 1975.
2. Amarasekera, J., *J. Natl. Science*, 1982, **10**, 107.
3. American Society for Testing and Materials, *"Method for Chemical Analysis of White Titanium Pigments"*, D-1394, 1986.
4. Arias, H.; Villaveces, J. L., *Química e Industria*, 1987, **13**(2), 2-14.
5. Barksdale, J., *"Titanium: its occurrence, Chemistry and Technology"*, 2 ed., the Ronald Press, New York, 1966.
6. Beckler, A., *Chemical Engineering*, 1966, **73**, 32.
7. Bocanegra, M.; Moreno, G. y Kurmer, R., *"Estudio preliminar del montaje de una planta de dióxido de titanio"*, Proyecto de Grado de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1970.
8. Buckley, J., *Chemical Engineering*, 1967, **74**, 56.
9. Carven, R. M., *"Textbook of Inorganic Chemistry"*, Vol. V, C. Griffin & Cía Ltd., London, 1921.
10. Codell, M. *"Analytical Chemistry of Titanium Metal and Compounds"*, Interscience, New York, 1959.
11. Escorce, E., "Ocurrencias minerales en el Departamento del Chocó", INGEOMINAS, Informe No. 1620. 1972.
12. Forbath, P., *Chemical Engineering*, 1958, **65**, 98.
13. INGEOMINAS, "Recursos Minerales de Colombia", *Pub. Geol. Esp.*, 1987, No.1, 466.

13. INGEOMINAS, "Recursos Minerales de Colombia", *Pub. Geol. Esp.*, **1987**, No.1, 466.
14. ICONTEC. "Pigmentos y Cargas: Determinación de Bióxido de Titanio", Norma 1323, **1978**.
15. Kirk, R.; Othmer, D., "*Enciclopedia de Tecnología Química*", 1. ed., Hispanoamericana, México, **1966**.
16. Pascal, P., "*Traité de Chemie Minerale*", tome V, Masson et Cie Editeurs, Paris, **1932**.
17. Seideil, A., "*Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*", Vol I, D. VanNostrand Co. Inc., New York, **1940**.
18. Tavani, E. L., *Revista Metalurgia*, **1985**, 21, 150.
19. Tschanz, C. y Jimeno, V., "Recursos Minerales de la Sierra Nevada de Santa Marta", INGEOMINAS, Boletín Geológico No.18 . **1970**.