

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 976**

51 Int. Cl.:
C22B 34/12 (2006.01)
C01G 23/00 (2006.01)
C22C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10000646 .9**
96 Fecha de presentación: **14.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **2177636**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2010**

54 Título: **Un método para producir polvo de titanio**

30 Prioridad:
27.01.2005 ZA 200500819

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.03.2012

73 Titular/es:
**PERUKE (PROPRIETARY) LIMITED
44 MAIN STREET
2001 JOHANNESBURG, ZA**

72 Inventor/es:
Pretorius, Gerard

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 376 976 T3

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

DESCRIPCIÓN

Un método para producir polvo de titanio.

UN MÉTODO PARA PRODUCIR TITANIO

La invención se refiere a la producción de metal de titanio, aleaciones de titanio y compuestos de titanio.

5 Normalmente, el titanio se produce comercialmente a partir de tetracloruro de titanio (TiCl₄) por medio de los procesos de Hunter o Kroll. Estos procesos implican una etapa de reducción de sodio o de magnesio. El titanio también se ha producido por medio de la reducción de hexafluorotitanato de potasio (K₂TiF₆) con sodio, por medio de la reducción electrolítica de dióxido de titanio (TiO₂) y mediante la reducción de TiO₂ con magnesio o calcio. Por consiguiente, el titanio se puede producir a partir de una variedad de precursores que contienen titanio usando una
10 variedad de agentes de reducción.

La densidad del metal de titanio es de aproximadamente 45 % la del acero, no obstante titanio es tan fuerte como el acero y presenta una resistencia química superior. El titanio también es el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre, pero a pesar de su abundancia y de sus propiedades superiores, el mercado mundial de titanio únicamente representa 1 % del mercado de aluminio y tan solo 0,1 % del mercado de acero inoxidable. La razón
15 para ello es el precio. Únicamente mercados limitados tales como el militar, aeroespacial y el médico se pueden permitir el uso de titanio. Las principales razones por las cuales el titanio es tan caro se deben a que los precursores usados en la producción de titanio son caros y a las pérdidas relacionadas con la oxidación durante la fusión, colada y forja del metal.

El documento JP 08 073 906 divulga un proceso de Kroll modificado. El documento JP 07 076 706 divulga un
20 método para producir polvo de titanio.

La presente invención proporciona un proceso eficaz y barato para la producción de titanio, sus aleaciones y sus compuestos.

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un método para fabricar polvo de metal de titanio, incluyen el método la etapa de

25 reducir TiF₃ con aluminio para generar un producto de reducción que comprende polvo de metal de titanio y AlF₃.

El método puede incluir además la etapa de

calentar el producto de reducción a una temperatura y durante un tiempo que son suficientes para sublimar la mayoría de AlF₃ pero para provocar la retención de AlF₃ suficiente sobre la superficie con el fin de reducir la reactividad del polvo de metal de titanio.

30 El método puede incluir calentar el producto de reducción hasta que el AlF₃ sobre la superficie del polvo de metal de titanio comprenda entre aproximadamente 0,005 y 40 % de la masa del material, preferentemente entre aproximadamente 0,05 y 10 % y más preferentemente entre aproximadamente 0,1 y 5,0 %.

El AlF₃ residual provoca la formación de una capa inerte, que es al menos una monocapa gruesa, sobre la superficie del polvo de titanio. Esto aumenta considerablemente la temperatura a la cual tiene lugar la combustión espontánea del polvo de titanio en aire de aproximadamente 250 °C a por encima de 600 °C. Por consiguiente, el polvo es más
35 seguro de usar y transportar que los polvos de titanio de la técnica anterior.

La invención se extiende a un polvo de titanio desactivado que presenta una capa superficial de AlF₃ en la que AlF₃ comprende entre aproximadamente 0,05 y 10 % de la masa del material y preferentemente entre aproximadamente 0,1 y 5 % de AlF₃.

40 La invención además se extiende a un método para preparar polvo de metal de titanio, incluyendo el método las etapas de reducir TiF₃ con aluminio para producir un producto de reacción que comprende polvo de metal de titanio y AlF₃; y calentar el producto de reacción para sublimar el AlF₃ con el fin de producir un polvo de metal de titanio que no comprenda básicamente aluminio en forma de metal o de aleación.

45 En la presente memoria se describen métodos alternativos para la producción de metal de titanio, aleaciones de titanio y compuestos de titanio.

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un método para producir un metal de titanio a partir de un material que contiene titanio, incluyendo el método las etapas de

Producir una disolución de M^{II}TiF₆ a partir del material que contiene titanio, precipitando de forma selectiva M^I₂TiF₆ a partir de la disolución por medio de la adición de (M^I)_aX_b

50 en la que

M^{II} es un catión del tipo que forma hexafluorotitanato,

M^I se escoge entre amonio y cationes de metal alcalino,

X es un anión que se escoge entre haluro, sulfato, nitrito, acetato y nitrato y

a y b son 1 ó 2; y

5 que usa el $M^I_2TiF_6$ precipitado de forma selectiva para producir titanio.

En el caso de nitrato, M^{II} se encuentra en su estado de oxidación más elevado.

M^{II} se escoge entre Fe^{2+} , Me^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} .

El metal alcalino se puede escoge entre litio, sodio y potasio. Preferentemente, $M^{II}TiF_6$ es $FeTiF_6$ y $(M^I)_aX_b$ es NH_4Cl .

10 El material que contiene titanio se puede escoger entre ilmenita, rutilo, anatasa, perovskita, brookita, pseudbrookita, esfeno, leucoxeno y escorias titanoferosas. Ilmenita es $FeTiO_3$. Rutilo, anatasa, brookita y leucoxeno son todos minerales que contienen TiO_2 de origen natural. La escoria titanoferosa es un material que contiene TiO_2 producido en gran medida a partir de la fusión de ilmenita. Esfeno es $CaTiSiO_5$ y perovskita es $CaTiO_3$.

15 Cuando se usan otros minerales diferentes de ilmenita o perovskita, la proporción de $Ti:M^{II}$ se adapta para que sea 1:1 o mayor de forma que la cantidad molar de M^{II} sea al menos igual que la de Ti o mayor. Esto se puede conseguir bien mediante la adición de Ti o bien mediante la adición de M^{II} .

El $M^{II}TiF_6$ puede ser $FeTiF_6$ y la disolución de $FeTiF_6$ se puede producir mediante la digestión de ilmenita con HF acuoso.

La ilmenita se puede usar en exceso. La concentración de HF puede estar entre aproximadamente 5 y 60 %. Preferentemente, está entre 20 y 24 %.

20 El método puede incluir la etapa de adición de un agente de reducción a la disolución producida en la etapa de digestión para reducir al menos parte de Fe (III) presente en la disolución hasta Fe(II). El agente reductor puede ser un agente reductor de metal. El metal se puede escoger entre Fe, por ejemplo en forma de limadura de hierro o lana de acero, Al, Zn, Cu, Mn y Mg.

El método puede incluir la adición de $(M^I)_aX_b$ en estado sólido a la disolución producida en la etapa de digestión.

25 El método puede incluir otra etapa de purificación del $M^{II}TiF_6$ mediante recristalización.

Cuando el $M^I_2-TiF_6$ es $(NH_4)TiF_6$, el método puede incluir disolver $(NH_4)_2TiF_6$ en agua para producir una disolución y precipitar Li_2Ti_6 , Na_2TiF_6 o K_2TiF_6 mediante la adición de una sal de litio, sodio o potasio a la disolución. La sal se puede escoger entre cloruros de metal alcalino y sulfatos pero, de manera natural, se puede usar cualquier otra sal apropiada de metal alcalino. Preferentemente, la sal es cloruro de sodio o sulfato de sodio.

30 A continuación, el método puede incluir la etapa de reducir el Li_2TiF_6 , Na_2DF_6 o K_2TiF_6 par producir titanio. Esta ruta es denominada a continuación como Opción A. La reducción se puede llevar a cabo con un agente reductor escogido entre sodio, magnesio, potasio y calcio. En esta caso el método puede incluir, antes de la etapa de reducción, la etapa de mezcla de Na_2TiF_6 con una cantidad pre-determinada de al menos otra sal de metal para que el titanio producido en la etapa de reducción se encuentre en forma de aleación de titanio que contenga al menos otro metal. La otra sal de metal puede, por ejemplo, ser Na_3AlF_6 o Na_2VF_7 o una de sus combinaciones de manera que la aleación de titanio producida contenga aluminio o vanadio o ambos.

35 El método puede incluir, por ejemplo, la adición de suficiente Na_3AlF_6 y Na_2VF_7 para producir titanio de calidad 5 (que contiene aproximadamente 6 % de aluminio y aproximadamente 4 % de vanadio). Se podrían usar otras sales de fluoruro de metal de origen natural tales como AlF_3 , VF_5 , VF_4 ó VF_3 y variar la cantidad de forma que se pueda preparar una variedad de aleaciones.

40 Cuando el material que contiene titanio es un material que contiene TiO_2 tal como rutilo, anatasa, brookita, leucoxeno o escoria titanoferosa en el que M^{II} es bajo, el método puede incluir las etapas de formación en primer lugar de una disolución de HF de la sal de M^{II} y posteriormente digestión del material que contiene titanio en la disolución ácida de la sal de M^{II} para producir la disolución de $M^{II}TiF_6$.

45 En la ruta preferida, el método puede incluir la etapa de reducir $(NH_4)_2TiF_6$, en el que titanio se encuentra en estado de oxidación IV para generar un producto de titanio-III, descomponiendo el producto de titanio-III para producir TiF_3 y reducir el TiF_3 hasta titanio. La ruta es denominada a continuación como Opción B.

50 Se puede reducir $(NH_4)_2TiF_6$ hasta el producto de Ti(III) con un agente reductor escogido entre aluminio, manganeso, cinc, hierro y magnesio. En lugar de ello, se puede reducir electrolíticamente $(NH_4)_2TiF_6$ para generar el producto de Ti (III).

ES 2 376 976 T3

El producto de Ti (III), por ejemplo, puede ser $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_5$ o NH_4TiF_4 . Todos estos compuestos descomponen entre aproximadamente 400 °C y 700 °C para producir TiF_3 .

Se puede reducir TiF_3 hasta titanio mediante reducción con un agente reductor escogido entre sodio, magnesio y aluminio.

- 5 Se puede producir TiF_3 por medio de descomposición pirolítica de NH_4TiF_4 . La Figura 6 muestra el patrón de difracción de rayos X de TiF_3 .

Se describe un método para producir metal de titanio a partir de un material que contiene TiO_2 , incluyen el método las etapas de

preparar una disolución acuosa de ácido fluorhídrico que contiene MII,

- 10 digerir el material que contiene TiO_2 en la disolución para producir una disolución que contiene $\text{M}^{\text{II}}\text{TiF}_6$,
precipitar de forma selectiva $\text{M}^{\text{I}}_2\text{TiF}_6$ a partir de la disolución mediante la adición de $(\text{M}^{\text{I}})_a\text{X}_b$ en la que
 M^{II} es un catión del tipo que forma hexafluorotitanato,

M^{I} se escoge entre amonio y cationes de metal alcalino,

X es un anión que se escoge entre haluro, sulfato, nitrito, acetato y nitrato, y

- 15 a y b son 1 ó 2; y

que usa el $\text{M}^{\text{I}}_2\text{TiF}_6$ precipitado de forma selectiva para producir titanio.

El material que contiene TiO_2 se puede escoger entre rutilo, anatasa, brookita, leucoxeno y escorias titaníferas. No obstante, se puede usar cualquier otro material apropiado que contiene TiO_2 .

- 20 Se puede preparar la disolución acuosa de ácido fluorhídrico que contiene MII mediante disolución de una sal básica de MII en HF acuoso. La sal básica puede ser por ejemplo el óxido, hidróxido o carbonato de MII.

En una realización preferida, MI es NH_4^+ y el método incluye reducir $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ purificado opcionalmente hasta NH_4TiF_4 ;

pirolizar NH_4TiF_4 para producir TiF_3 ; y

reducir TiF_3 hasta metal de titanio.

- 25 Se describe un método de formación de una aleación de titanio, incluyendo el método las etapas de

combinar una cantidad pre-determinada de una sal de fluoruro reducible de un primer metal con una cantidad pre-determinada de al menos una sal reducible de otro metal para producir una mezcla de sales y

reducir la mezcla de sales para producir una mezcla de los metales y una aleación.

- 30 El método puede incluir combinar la sal de fluoruro del primer metal con dos o más sales reducibles de otros metales de manera que se produzca una aleación que contiene tres o más metales.

La sal de fluoruro reducible del primer metal puede ser una sal reducible de titanio. La sal reducible del otro metal puede ser una sal reducible de metales que se escogen entre vanadio, aluminio, paladio, molibdeno y níquel.

La sal reducible del primer metal puede, en particular, ser M_2TiF_6 y la sal reducible del otro metal se puede escoger entre M_3AlF_6 , M_2VF_7 y sus combinaciones en la que M es un metal alcalino. En particular, M puede ser sodio.

- 35 El método puede incluir otra etapa de fundir la mezcla para producir la aleación.

Se proporciona una sal que es NH_4TiF_4 .

La Figura 5 muestra el patrón de difracción de rayos x de NH_4TiF_4 .

Se describe un método para preparar NH_4TiF_4 incluyendo el método la etapa de reducción de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$.

- 40 El agente reductor puede ser un agente reductor de metal, puede ser, por ejemplo, aluminio, una amalgama de aluminio, mercurio revestido de aluminio por ejemplo $\text{Al}(\text{Hg})$ o carburo de aluminio.

Se describe un método para preparar una aberración de titanio a partir de un material precursor de metal de titanio, que incluye las etapas de someter el material precursor de metal de titanio a una etapa de calentamiento para producir un material intermedio de metal de titanio y someter el material intermedio a una o más etapas de proceso

para producir la aberración, proporcionando una mejora para llevar a cabo la etapa de calentamiento en una atmósfera que contiene una sal de fluoruro volátil.

El material intermedio de metal de titanio producido de este modo tiene una capa protectora de sal de fluoruro.

5 Preferentemente, la atmósfera es una atmósfera inerte tal como una atmósfera de argón o de helio. El material precursor de metal de titanio puede ser polvo de titanio desactivado como se ha descrito anteriormente.

La sal de fluoruro volátil se puede escoger entre AlF_3 , MgF_2 y NaF . De manera natural, se pueden usar cualesquiera otras sales de fluoruro apropiadas.

10 La etapa de calentamiento puede ser mediante combustión o mediante calentamiento en horno usando, por ejemplo, hornos de vacío, hornos de gas inerte, hornos asistidos por microondas, hornos asistidos con radiofrecuencia hornos de inducción u hornos de refinado por zonas.

Las etapas del proceso pueden ser etapas de proceso estándar del tipo usado en la fabricación de aberraciones de titanio tales como presión uniaxial, presión isostática en frío, presión isostática en caliente, laminado en frío, laminado en caliente y similares. Las etapas del proceso pueden incluir la adición de aglutinantes protectores tales como ceras y polímeros.

15 La aberración de titanio puede ser un material sólido o un material poroso. Puede ser una aleación de titanio y puede escogerse entre bastoncillos, barras, filamentos, láminas y similares.

La aberración de titanio puede contener cantidades de traza de fluoruro. Por cantidades traza se entiende cantidades que no afecten a las propiedades en masa del titanio.

20 La configuración de horno y el ciclo de calentamiento serán tales que durante la etapa de calentamiento el titanio se encuentre siempre rodeado por una atmósfera protectora que contiene una sal de fluoruro de manera que se encuentre protegida frente a la reacción con oxígeno, nitrógeno, carbono, hidrógeno o similares.

Se describe un método para recubrir titanio a partir de ilmenita, incluyendo el métodos las etapas de

digerir ilmenita en HF acuoso para producir FeTiF_6 y retirar el material insoluble;

precipitar de forma selectiva $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ mediante la adición de una sal de amonio,

25 purificar de manera opcional el precipitado de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$;

reducir $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ purificado de manera opcional hasta NH_4TiF_4 con mercurio activado con aluminio;

pirolizar NH_4TiF_4 para producir TiF_3 ; y

reducir TiF_3 hasta metal de titanio.

30 Se describe un método para recuperar titanio a partir de un material que contiene TiO_2 , incluyendo el método las etapas de

preparar una disolución acuosa de ácido fluorhídrico que contiene M^{II} ,

digerir el material que contiene TiO_2 en la disolución para producir una disolución que contiene $\text{M}^{\text{II}}\text{TiF}_6$ y retirar el material insoluble;

precipitar de manera selectiva $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ mediante la adición de una sal de amonio;

35 purificar de manera opcional $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ precipitado

reducir $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ purificado de manera opcional hasta NH_4TiF_4 con mercurio activado con aluminio;

pirolizar NH_4TiF_4 para producir TiF_3 ; y

reducir TiF_3 hasta metal de titanio.

Se puede escoger el material que contiene TiO_2 entre anatasa, rutilo, brookita, leucóxeno y escorias titaníferas.

40 Se describe un método para preparar un compuesto de titanio que se escoge entre nitruro de titanio, carburo de titanio, boruro de titanio, hidruro de titanio, siliciuro de titanio, fosfuro de titanio y sulfuro de titanio, incluyendo el método la etapa de

calentar un polvo desactivado como se ha descrito anteriormente con una fuente de nitrógeno, carbono, boro, hidrógeno, silicio, fósforo o azufre.

La fuente de nitrógeno, carbono, hidrógeno, silicio o azufre puede ser los elementos correspondientes, por ejemplo, nitrógeno e hidrógeno en forma de gas, carbono en forma de polvo o coque, silicio en forma de polvo y azufre en forma de polvo.

La fuente de boro puede ser diborano. La fuente de fósforo puede ser fosfina.

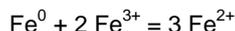
- 5 El nitruro de titanio puede presentar un patrón de difracción de rayos-X como el que se muestra en la Figura 12.

Discusión

Los métodos de la técnica anterior para la digestión de ilmenita han hecho uso bien de ácido sulfúrico o de cloro y coque a temperaturas elevadas. También se sabe que la ilmenita se puede digerir en HF diluido en una reacción exotérmica de acuerdo con la ecuación:



- 10 Se controló la dilución de HF a 20-24 % de manera que se produjo una disolución saturada de FeTiF_6 , que podría filtrarse para retirar el material insoluble. Se encontró que se podía mejorar el rendimiento y la pureza del precursor de FeTiF_6 producido en la etapa de precipitación selectiva si todo el hierro de la disolución se encuentra en estado II (es decir si Fe^{3+} no está presente) y si no hay HF presente. Esto se consiguió haciendo uso de un exceso de ilmenita, que posteriormente se podría reciclar, y mediante la adición de limaduras de hierro a la disolución después de la digestión. La adición de limaduras de hierro redujo Fe^{3+} hasta Fe^{2+} de acuerdo con la ecuación:



- 20 Si se añade demasiado hierro, tiene lugar la reducción de Ti^{4+} hasta Ti^{3+} y este tiene una influencia negativa sobre el rendimiento. Se encontró que, en primer lugar, se pueden añadir limaduras de cobre a una parte pequeña de la muestra del lixiviado para reducir Fe^{3+} hasta Fe^{2+} , sin reducir Ti^{4+} y se posteriormente se puede calcular la cantidad correcta de hierro metálico.

- 25 Preferentemente, se añadió $(\text{M}^I)_a\text{X}_b$ en forma de sal seca. Por ejemplo, si se mezcla una disolución saturada de $\text{M}^{II}\text{TiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en la que M^{II} es Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} o similar con la sal seca de M^ICl , en la que M^I es Li^+ , Na^+ , K^+ o NH_4^+ , el intermedio de M_2TiF_6 precipita casi cuantitativamente a partir de la disolución mientras que M^ICl_2 , que es co-producido en la reacción, permanece en disolución. Este no es un resultado esperado en el caso de K_2TiF_6 que presenta baja solubilidad, pero de forma particular se espera una precipitación cercana a cuantitativa con respecto a Li_2TiF_6 y $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, ambos altamente solubles en agua.

- 30 También se encontró que, para que $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ precipite de forma cuantitativa, es preciso añadir 4 moles NH_4Cl a 1 mol de $\text{M}^{II}\text{TiF}_6$. Esto se puede explicar mediante la co-formación de las sales dobles de $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{II}\text{Cl}_4$. También cabría esperar esto en el caso de potasio, no obstante, debido a su baja solubilidad, K_2TiF_6 precipita en preferencia a la formación de la sal doble K_2M^{II} . Por consiguiente, fue necesaria la adición de únicamente 2 moles de KCl o 1 mol de K_2SO_4 para precipitar K_2TiF_6 casi de manera cuantitativa. Se aplicó lo mismo con respecto a Li^+ y Na^+ que no forman sales dobles con M^{II} . Se usó cloro en preferencia a SO_4^{2-} debido a su elevada solubilidad y bucles de reciclado más sencillos. También se pueden usar otros aniones tales como CH_3COO^- , NO_2^- y similares para la precipitación selectiva, pero NO_3^- no resulta apropiado ya que provoca la oxidación de Fe^{2+} o Mn^{2+} .

- 35 La precipitación selectiva dio lugar a la retirada de la masa de M^{II} de manera que, tras filtración y lavado, únicamente permanecieron en el precipitado cristalino niveles bajos de M^{II} . De este modo, se obtuvo un precursor de titanio relativamente puro con elevado rendimiento (>90 %).

- 40 Si se reduce directamente M_2TiF_6 , el nivel de hierro en el titanio resultante corresponde al de titanio de calidad 4 (aunque los niveles de oxígeno, nitrógeno, carbono e hidrógeno son muy bajos). Con el fin de reducir el contenido de hierro del titanio para producir un metal que tenga un nivel de hierro correspondiente al de titanio de calidad 1 o mejor, es necesario mejorar la pureza de los precursores. Debido a la baja solubilidad de K_2TiF_6 y Na_2TiF_6 , la res cristalización no resultó práctica y estas sales se purificaron por medio de extracción con disolvente con metil isobutil cetona (MIBK) y HCl . Resultó más práctico precipitar de forma selectiva sales de Li_2TiF_6 altamente solubles o de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ya que éstas pueden ser recristalizadas de forma sencilla. De las dos sales, resulta más barato usar $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. También se encontró que la ebullición de disoluciones saturadas de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ no dio lugar a la hidrólisis de la sal (lo que resulta inusual para las sales de titanio solubles en agua) y por consiguiente se podía obtener una elevada concentración, de manera que se podía obtener un rendimiento máximo del producto cristalino tras el enfriamiento. Se obtuvieron precursores de titanio muy puros de este modo, y los precursores resultaron lo suficientemente puros para la producción de pigmentos de TiO_2 . El metal de titanio producido tras la reducción de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ purificado fue más puro que el titanio comercial de calidad 1.

Tras haber purificado $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ por medio de recristalización, se pueden seguir dos enfoques para producir metal de titanio. El primer enfoque (Opción A) implica la reducción de Na_2TiF_6 o K_2TiF_6 producido a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$.

Debido a la diferencia de solubilidad entre $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ y Na_2TiF_6 (el la correspondiente sal de potasio), se puede precipitar Na_2TiF_6 a partir de una disolución saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ mediante la adición de cloruro de sodio. Posteriormente se puede filtrar el NH_4Cl producido como subproducto a partir del precipitado y se puede cristalizar para su uso en la etapa de precipitación selectiva.

- 5 Tras el secado, se puede reducir Na_2TiF_6 (punto de fusión de $700\text{ }^\circ\text{C}$) en atmósfera de argón. La reducción es exotérmica en el punto de fusión de la sal. Normalmente se usa sodio o magnesio (exceso estequiométrico de 10 %) como agente reductor pero también se puede usar potasio o calcio.

Tras la reducción, se hierve el exceso de sodio o magnesio a $900\text{ }^\circ\text{C}$ ó $1100\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Los productos respectivos son 6NaF(Ti) o $2\text{NaMgF}_3\text{(Ti)}$.

- 10 Posteriormente, se alimenta la mezcla de fluoruro-titanio en el interior de un crisol de molibdeno o circonia, tubular, alargado configurado en sentido vertical bajo atmósfera de nitrógeno. Se calienta la parte superior del crisol hasta $1300\text{ }^\circ\text{C}$ y la parte inferior hasta $1700\text{ }^\circ\text{C}$. Se extrae la masa de 6 NaF fundido (punto de fusión de $990\text{ }^\circ\text{C}$) o 2NaMgF_3 (punto de fusión de $1020\text{ }^\circ\text{C}$) del crisol por encima del titanio fundido y el resto del fluoruro fundida actúa como protección en al parte superior del titanio fundido (punto de fusión $1670\text{ }^\circ\text{C}$) con el fin de protegerlo del oxígeno y del nitrógeno.

Posteriormente se cuela el titanio fundido para dar lugar a lingotes u otros productos para dar lugar a un eutéctico de fluoruro fundido que consiste en, por ejemplo, 40 % en moles de NaF y 60 % en moles de LiF (punto de fusión de $652\text{ }^\circ\text{C}$), para permitir que el titanio experimente recocido a $700\text{ }^\circ\text{C}$. De este modo, el titanio se encuentra todavía protegido frente a la oxidación y la nitrificación durante el proceso de recocido.

- 20 El segundo enfoque de la producción de titanio (Opción B) implica la pre-reducción de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ hasta especies de Ti^{3+} , la conversión de las especies de Ti^{3+} hasta TiF_3 y la reducción de TiF_3 hasta metal de titanio.

Por ejemplo, se puede reducir $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ producido en la etapa de precipitación selectiva con Al (activado con Hg) o con Mn sin la adición de un adyuvante. Productos típicos de la reducción son NH_4TiF_4 y $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ o $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_5$ y MnF_2 . En el caso de la reducción con aluminio, $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ es más soluble y se puede retirar del precipitado de NH_4TiF_4 casi insoluble por medio de filtración ácida. Posteriormente, este último se puede descomponer a $700\text{ }^\circ\text{C}$ para producir NH_4F (g) y TiF_3 (g). A partir de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ diluido, se puede precipitar Na_3AlF_6 (criolita) en forma de sub-producto con NaCl y se puede reciclar la sal de amonio resultante.

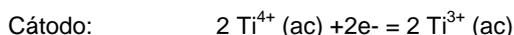
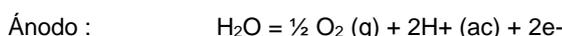
- 25

Con la adición de un ácido (normalmente HF), se pueden usar otros agentes de reducción tales como Zn , Al , Mn , Fe o Mg . Un producto típico es $(\text{NH}_4)_2\text{HTiF}_6$ que es soluble libremente en ácidos (pH 1-2) mientras que agente reductor-fluoruros son menos solubles y se pueden separar de $(\text{NH}_4)_2\text{HTiF}_6$ mediante filtración. La elevación de pH con Na_4OH (pH 6) precipita $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. Tras la filtración y el secado, el producto se puede descomponer a $700\text{ }^\circ\text{C}$ para producir $3\text{NH}_4\text{F(g)}$ y $\text{TiF}_3\text{(g)}$.

- 30

No obstante, una opción alternativa consiste en reducir $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ de forma electrolítica. Se usa una membrana tal como una membrana de tela para separar el ánodo del cátodo. Normalmente, se usan un ánodo de plomo y un cátodo de grafito. El lado del ánodo se llena con una disolución de de HF 0,1 N y el lado del cátodo se llena con una disolución saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, acidificada con HF hasta pH 1. Las reacciones electrolíticas son las siguientes:

- 35



- 40 Tras la electrolisis, se aumenta el pH de la disolución violeta de $(\text{NH}_4)_2\text{HTiF}_6$ mediante la adición de NH_4OH hasta pH 6 para precipitar $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. Tras filtración y secado, se puede descomponer el producto a $700\text{ }^\circ\text{C}$ para producir $3\text{NH}_4\text{F}$ (g) y TiF_3 (s). Posteriormente, se reduce el Ti^{3+} hasta metal de titanio.

Se puede reducir TiF_3 con Na , Mg o Al para producir 3NaF(Ti) , $1\frac{1}{2}\text{MgF}_2(\text{Ti})$ o $\text{AlF}_3(\text{Ti})$ respectivamente. La reducción de TiF_3 es menos exotérmica que la reducción de $(\text{Na}, \text{K})_2\text{TiF}_6$ y ocurre por encima de $700\text{ }^\circ\text{C}$.

- 45 Como se ha descrito anteriormente, se puede fundir NaF o MgF_2 a partir de titanio mientras que AlF_3 sublima a $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

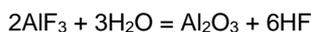
Para garantizar que no hay HF libre presente tras la etapa de digestión, se mantiene $30 \pm 10\%$ de exceso de ilmenita durante la digestión. Debido a su rudeza y elevada densidad, el exceso de ilmenita se deposita a partir del lixiviado y del precipitado insoluble a la luz después de la digestión. Se bombea la suspensión digerida fuera de la ilmenita depositada y se filtra. Posteriormente, se re-suspende la torta filtrante y se criba a través de una malla de $45\text{ }\mu\text{m}$. Se recicla la fracción superior (ilmenita) de nuevo al interior del tanque de digestión mientras que la fracción inferior (en su mayoría insoluble en ácido) constituye el residuo. De esta forma, se logra una eficacia de digestión mayor que 90% .

- 50

En el proceso de la Opción A que transcurre por medio de la reducción de Na_2TiF_6 , la elección del agente de reducción determina la elección de la sal usada para la precipitación selectiva. El sodio favorece un precipitado de

cloruro mientras que el magnesio favorece un precipitado de sulfato. Los bucles de reciclado se muestran en las Figuras 16 y 17, que ilustran respectivamente la producción de titanio de alta pureza y de titanio de calidad 4.

- 5 En el proceso de la Opción B, que transcurre por medio de la reducción del intermedio de Ti^{4+} hasta Ti^{3+} , los bucles de reciclaje son considerablemente los mismos que para el proceso de la Opción A que se indican en la Figura 1. Si no se usa un pre-reducción electrolítica (Ti^{4+} hasta Ti^{3+}), las sales de fluoruro de los agentes reductores serían subproductos. Si se usa aluminio en la etapa de reducción secundaria (Ti^{3+} hasta Ti), se puede comercializar AlF_3 sublimado como subproducto o se pueden recuperar los valores de fluoruro por medio de hidrólisis con vapor a 400 °C de acuerdo con la ecuación siguiente:



- 10 Posteriormente Al_2O_3 es el subproducto.

Fe_2O_3 es el subproducto principal del proceso de la invención. Si se usa magnesio como agente reductor y no se regenera, $Mg(OH)_2$ o $MgSO_4$ también son subproductos.

A continuación, se describe la invención por medio de un ejemplo haciendo referencia a los siguientes Ejemplos, las figuras de la Tabla 1, en las que

- 15 La Figura 1 es un diagrama de flujo general de métodos de producción de titanio que incluyen el de la invención;
 La Figura 2 es un diagrama de flujo para la ruta preferida;
 La Figura 3 es un patrón de difracción de rayos-x de $(NH_4)_2TiF_6$ precipitado de manera electiva;
 La Figura 4 es un patrón de difracción de rayos-x de $(NH_4)_2TiF_6$ de la Figura 3 tras re-cristalización;
- 20 La Figura 5 es un patrón de difracción de rayos-x de NH_4TiF_4 producido por medio de la reducción de $(NH_4)_2TiF_6$ con $Al(Hg)$;
 La Figura 6 es un patrón de difracción de rayos-x de TiF_3 producido por medio de la descomposición de NH_4TiF_4 de la Figura 5;
 La Figura 7 muestra patrones de difracción de rayos-X superpuestos de muestras estándar de TiF_3 y FeF_3 ;
- 25 La Figura 8 es un patrón de difracción de rayos-X del producto de reducción de TiF_3 con aluminio a 750 °C;
 La Figura 9 es un patrón de difracción de rayos-X de AlF_3 sublimado a 1250 °C;
 La Figura 10 es un patrón de difracción de rayos-x del producto de la Figura 8 tras sublimación de AlF_3 ;
- La Figura 11 es un patrón de difracción de rayos-x de metal de titanio producido a partir del polvo de la Figura 10;
- 30 La Figura 12 es un patrón de difracción de rayos-x de nitruro de titanio formado por medio de la exposición del polvo de titanio de la Figura 10 a nitrógeno a 1350 °C;
 La Figura 13 es un patrón de difracción de rayos-x de NH_4VF_4 producido por medio de la reducción de $(NH_4)_2VF_6$ con $Al(Hg)$;
- 35 La Figura 14 es un patrón de difracción de rayos-x de VF_3 producido por medio de la descomposición del NH_4VF_4 que se muestra en la Figura 13;
 La Figura 15 muestra el polvo de titanio de la Figura 10 tras la sinterización suave a 1250 °C;
 La Figura 16 es un diagrama de flujo de la ruta de reducción de sodio; y
 La Figura 17 es un diagrama de flujo de la ruta de reducción de magnesio;

- 40 y en la que la Tabla 1 muestra la composición química, las propiedades mecánicas y las propiedades físicas de diferentes calidades de titanio.

Haciendo referencia a la Figura 1, el proceso se puede dividir en cinco etapas. Estas son la digestión de ilmenita, la precipitación selectiva del precursor de titanio producido en la etapa de digestión, la reducción del precursor, la fusión del producto de titanio reducido para dar lugar a un lingote y el reciclaje de los reactivos usados en el proceso.

Los ejemplos 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 no son de acuerdo con la presente invención.

- 45 **Ejemplos**

Producción de titanio a partir de ilmenita

Por medio de reducción con Al(Hg) de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$

La etapa 5 es de acuerdo con la invención

Etapa 1: Digestión de ilmenita con HF diluido

5 Material de alimentación

Se usó ilmenita concentrada como materia prima para la etapa de digestión. El material contenía aproximadamente 89,5 % de ilmenita, 6 % de hematita, 2,5 % de cuarzo y 2 % de otros óxidos de metal. El tamaño de partícula era uniforme y aproximadamente 98 % del material presentó un tamaño de partícula de entre + 45 μm y -106 μm . Típicamente, el material presentó la siguiente composición química:

Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	V
0,35 %	0,1 %	37,2 %	0,27 %	0,95 %	1,18 %	28,3 %	0,5 %

10 Estequiometría: HF requerido para 500 g de alimentación de ilmenita

La ilmenita usada consistió en FeTiO_3 (89,5 %), Fe_2O_3 (6,0 %), SiO_2 (2,5 %) y otro material (2 %). Este correspondió a FeTiO_3 (447,5 g; 2,95 mol), Fe_2O_3 (30g, 0,19 mol) y SiO_2 (12,5 g; 0,21 mol) en 500 g. Cada uno de FeTiO_3 , Fe_2O_3 y SiO_2 requieren 6 moles de HF por cada mol para la conversión, respectivamente, hasta FeTiF_6 , FeF_3 y H_2SiF_6 . La cantidad total de HF requerido fue por tanto $(2,95 + 0,19 + 0,21) \times 6 = 20,1$ moles para el 98 % de la materia prima.

15 No obstante, con el fin de garantizar la digestión completa, se usó un exceso de ilmenita de 20 % durante la digestión. Tras la digestión, aproximadamente 94 % de la ilmenita en exceso se pudo recuperar debido a su elevada densidad y al tamaño de partícula rudo.

20 Se prepararon los lotes como se muestra a continuación. En un vaso de precipitados de aproximadamente 2 l, se añadió ilmenita (600 g) sobre agua del grifo (500 ml; 20 °C). Al tiempo que se agitaba de forma intensa, se añadió HF (900 ml; 40 %) y se colocó una tapa de plástico pesada suelta sobre la parte superior del vaso de precipitados. La reacción fue fuertemente exotérmica y después de 10 minutos la suspensión alcanzó el punto de ebullición e hirvió durante aproximadamente 5 minutos.

Trascurridas 2 horas, se añadió Fe (12 g; lana de acero) a la disolución se agitó la mezcla durante 1 hora para reducir todos el Fe(III) soluble hasta Fe(II).

25 Posteriormente se filtró la suspensión y se lavo con agua del grifo (2 x 50 ml). Se obtuvieron aproximadamente 200 g de torta filtrante húmeda. Se re-suspendió este material para recuperar la mayoría de la ilmenita en exceso y se obtuvo un lixiviado de 1375 ml que contenía FeTiF_6 .

Eficacia de extracción

30 La concentración de Ti del lixiviado fue de aproximadamente 100 g/t, lo que implica que la recuperación de Ti fue de 137,5 g. La eficacia de recuperación se calcula como se muestra a continuación:

- Estequiometría: 141,5 g de Ti (500 g de alimentación) = 97 %
- Exceso de 20 %: 169,8 g de Ti (600 g de alimentación) = 81 %
- Recuperación de 94 % de exceso: 144 g de Ti (505 g de alimentación) = 95,5 %

Etapa 2: Precipitación selectiva de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$

35 El lixiviado (1,375 l) contenía Ti (137,5; 2,865 mol). Esto requirió NH_4Cl ($4 \times 2,865 = 11,46$ mol; 613,11 g).

Se añadió lentamente NH_4Cl (613 g) sobre el lixiviado de FeTiF_6 de la etapa 1 (1375 ml) al tiempo que se agitaba intensamente. Se rebajó la temperatura por debajo de 10 °C y se elevó hasta 15 °C usando un baño caliente. Posteriormente, se filtró la suspensión durante 1 hora a 15 °C.

40 Se $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ cristalino resultante a 15-20 °C y se sometió a compresión dentro de la cabeza filtrante para retirar tanto líquido como fuera posible. Posteriormente se rompió el vacío y se añadió agua en forma de hielo (184 ml; 5 °C) al producto. Se restauró el vacío únicamente después de que el agua hubo penetrado en la torta filtrante (aproximadamente 2 minutos después) y $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ cristalino presentó el aspecto de azúcar en congelación. Se succionó el producto cristalino y se sometió a compresión para secarlo tanto como resultó posible.

Posteriormente se secó $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ cristalino a $60\text{ }^\circ\text{C}$. El rendimiento fue de 522 g. La Figura 3 muestra el XRD de este producto.

Eficacia de precipitación

5 Basándose en un producto cristalino de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ con una pureza de 100 % (522 g = 2,361 mol de Ti), la eficacia de la recuperación de Ti fue de 92 %. Típicamente, la concentración de Fe en el producto cristalino fue de aproximadamente $0,5 \pm 0,4$ %. También estaban presentes otras impurezas tales como Si y Al. No obstante, se pudieron eliminar estas impurezas antes del tratamiento de la materia prima antes de la digestión (por ejemplo por medio de lixiviado cáustico) o por medio de precipitación de estos elementos tras la digestión. Por ejemplo, tras la reducción de Fe, se pudo añadir NaCl para precipitar Na_2SiF_6 y Na_3AlF_6 .

10 Recristalización de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$

Se añadió $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ (400 g), producido como se ha descrito anteriormente y seco a $60\text{ }^\circ\text{C}$, sobre agua (500 ml) en un recipiente de 2 litros. Se comprobó que $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ anhidro presenta una solubilidad mayor que $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ húmedo o hidratado. Se añadió un pequeño trozo de banda de Al (aproximadamente 100 mm x 25 mm) a la suspensión.

15 Al tiempo que se agitaba, se añadió HF (0,5 ml; 40 %) a la suspensión para evitar la hidrólisis y para iniciar la reducción de una pequeña cantidad de Ti (IV) con Al. Se calentó la suspensión hasta el punto de ebullición (aproximadamente $100\text{ }^\circ\text{C}$). Cualquier espuma formada en la parte superior de la disolución fue desapareciendo con el tiempo y se mezcló con el resto de la disolución.

20 Se modificó el color de la disolución a violeta claro, indicando la presencia de Ti (III). Esto también indicó que todo el hierro presente estaba en forma de Fe(II). Cuando la disolución ebulló, una capa de TiF_3 violeta envenenó la banda de Al y la reducción se interrumpió. La formación de una pequeña cantidad de $(\text{NH}_4)_3\text{NF}_6$ procedente de la adición de la banda de aluminio no constituyó un problema ya que este producto es generado como subproducto en la etapa siguiente (Etapa 3). Una vez que la disolución había hervido durante aproximadamente 1 minuto, se retiró de la fuente de calor y se dejó enfriar. Posteriormente, se retiró la banda de Al y se re-utilizó (sin limpieza) en la próxima operación.

25 Se enfrió el recipiente hasta aproximadamente $40\text{ }^\circ\text{C}$ con agua fría, y el hielo y el agua fría se usaron posteriormente para enfriar el recipiente hasta $10\text{ }^\circ\text{C}$ al tiempo que se agitaba el $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ cristalino resultante.

30 Se filtró el producto cristalino y se prensó dentro de la cabeza filtrante para retirar tanto líquido en exceso como fue posible. Posteriormente, se rompió el vacío y se añadió agua fría (50 ml; $5\text{ }^\circ\text{C}$) al producto cristalino. Se puede sustituir el vacío únicamente después de que el agua hubo penetrado en la torta filtrante (aproximadamente 2 minutos después) y el producto cristalino presentó un aspecto de azúcar en formación en congelación. Posteriormente se succionó el producto cristalino y se prensó hasta secarlo todo lo que resultó posible.

Se secó el $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ cristalino resultante a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Típicamente el rendimiento fue de 70 % del producto cristalino alimentado sin evaporación de agua adicional. La figura 4 muestra el XRD de este producto.

35 Una forma tosca pero fiable de someter a ensayo la pureza de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ cristalino seco fue añadir el producto (aproximadamente 5 g) sobre HCl de calidad CP (aproximadamente 25 ml; 32 %) en un vaso de precipitados de 50 ml. Tras reposar durante 5 minutos, el HCl se volvió amarillo o naranja en caso de existir cualquier hierro presente. El HCl concentrado es muy sensible al hierro y la intensidad del color amarillo o naranja es directamente proporcional a la concentración de hierro a niveles de concentración entre aproximadamente 1 % y 0,01 % de Fe. Este ensayo se llevó a cabo sobre el producto cristalino de alimentación, el producto re-cristalizado y el estándar de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$.

Etapa 3: Reducción de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ con Al(Hg)

Activación de Al con Hg

45 Se cubrieron botones de aluminio (diámetro interno de aproximadamente 10-15 mm, 1-3 mm de espesor, 150 g) con una disolución de NaOH 1 N en un vaso de precipitados de plástico de 500 ml y se añadió Hg (aproximadamente 50 ml). Se mezclaron los botones usando un agitador de plástico y se sumergieron en el Hg. Transcurridos aproximadamente 5 minutos, los botones se revistieron completamente con Hg.

Se retiró el hidróxido de sodio enjuagando los botones con un flujo intenso de agua del grifo debajo del vaso de precipitados durante aproximadamente 1 minuto.

50 Posteriormente, se vertió el exceso de Hg de los botones revestidos con Hg a través de una malla de $500\text{ }\mu\text{m}$ y se cubrieron inmediatamente los botones con acetona. Transcurrido aproximadamente 1-2 horas en acetona, más Hg libre se desprendió de los botones, dejando únicamente una micro capa de Hg sobre los mismos.

Cuando se encontraron listos para ser usados, se pasaron los botones de Al(Hg) a través de una malla ($500\text{ }\mu\text{m}$) desde la acetona y el Hg libre e inmediatamente se sumergieron en una disolución de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ como se ha

descrito anteriormente.

Reducción

En un segundo recipiente, se disolvieron el $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ re-cristalizado de la etapa 2 (500 g) en agua del grifo (1,5 l). Se elevó la temperatura hasta 30 °C y se obtuvo una disolución transparente.

- 5 Se añadieron los botones de Al(Hg) (150 g) preparados como se ha descrito anteriormente sobre la disolución de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, al tiempo que se agitaba (no de manera vorticial). La reacción fue exotérmica y la temperatura se incrementó hasta 30 a 70 °C durante un período de 75 minutos. Transcurridos 15 minutos a 70 °C, se enfrió la suspensión por debajo de 30 °C y se filtró.
- 10 Se enjuagaron todos los botones de Al(Hg) con agua y se almacenaron en acetona. Se filtró el precipitado violeta y se succionó para secarlo todo lo posible y se lavó con agua (2 x 50 ml).
- Se secó el precipitado violeta a 60 °C (rendimiento de 475 g). El producto consistió en NH_4TiF_4 y $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ con una proporción en peso de aproximadamente 75 % : 25 %. El NH_4TiF_4 presenta una baja solubilidad en HF diluido y una solubilidad incluso más baja en HF concentrado. De este modo, si resulta necesario, se podría lavar $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ (y otras impurezas) del producto. La Figura 5 muestra el XRD de este producto limpio.
- 15 También se comprobó que, si se usa $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ bruto en lugar de puro, el Fe(II) presente en la disolución se deposita sobre los botones de Al(Hg) y produce su envenenamiento. No obstante, esto únicamente ocurre después de que todo el Ti (IV) se haya reducido hasta Ti (III). El solicitante piensa que se puede usar este método para retirar Fe, hasta el punto que pueda ocurrir que la recristalización de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ no sea necesaria. Tras la reducción, se pueden re-activar los botones de Al(Hg) envenenados por medio de un lixiviado con HCl diluido para retirar el Fe.
- 20 Etapa 4: Descomposición de NH_4TiF_4 y $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$
- Se descompuso el producto de reacción de la etapa 3, que consistía en una mezcla de NH_4TiF_4 y $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ a 600 °C bajo atmósfera de nitrógeno o argón en un dispositivo rotatorio de acero dulce. Transcurridas 2-4 horas de impregnación, el producto granate-marrón claro, que consiste en TiF_3 y AlF_3 , estaba completamente libre de NH_4F que se había evaporado. Se condensó el material evaporado y se recogió. Se encontró que, si las trazas de NH_4F persistían, se formó TiN durante la reducción con Al a 750 °C.
- 25 Dependiendo de la proporción entre NH_4TiF_4 y $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, típicamente el rendimiento del producto descompuesto fue de entre 60 y 70 % de la alimentación.
- La Figura 6 muestra el XRD de TiF_3 limpio producido a partir de NH_4TiF_4 limpio preparado como se ha descrito anteriormente.
- 30 NH_4TiF_4 es una sal desconocida hasta ahora y, por consiguiente, no existen datos con los que comparar el patrón de XRD en forma de polvo de NH_4TiF_4 que se muestra en la Figura 5. La adaptación de XRD más próxima a esta sal es el XRD de NH_4FeF_4 . Por tanto, no cabe esperar que el producto descompuesto, TiF_3 de NH_4TiF_4 presente el patrón que mejor se ajusta al patrón de XRD en forma de polvo de FeF_3 . La Figura 7 muestra los patrones de XRD en forma de polvo de las muestras estándar de FeF_3 y TiF_3 .
- 35 Etapa 5: Reducción de TiF_3 con Al y sublimación de AlF_3
- Tras determinar la proporción entre TiF_3 y AlF_3 en el producto generado en la etapa (4), se mezcló Al-polvo (<125 μm) con el producto. Se usó una cantidad estequiométrica de Al con respecto a TiF_3 (1mol:1 mol). Se colocó la mezcla en un crisol de acero dulce bajo atmósfera de argón y se calentó hasta 750 °C. Tras 2 horas de impregnación, se completó la reducción sin ningún cambio de masa. La Figura 8 muestra el XRD de este material.
- 40 Se encontró que, para que la reducción sea completa en una unidad estática, el polvo de Al más grueso que se pudo usar fue < 125 μm . Se espera que, en una unidad rotatoria, el Al líquido puede mojar por completo el TiF_3 y de este modo completar la reducción. De manera alternativa, Al también se puede disolver en Zn para incrementar el área superficial de Al con el fin de completar la reducción. Tras la reducción, se pudo evaporar Zn a 950 °C, condensar y reutilizar en el siguiente proceso.
- 45 Tras la reducción a 750 °C, se aumentó la temperatura hasta 1250 °C, todavía bajo atmósfera de argón. A esta temperatura el AlF_3 sublimó y se condensó y se recogió en forma de sub-producto puro. El XRD de AlF_3 se muestra en la Figura 9. Cuando se interrumpió la producción de vapores de color blanco, la sublimación fue completa. Dependiendo del tamaño del lote y del área superficial, la impregnación a esta temperatura fue de entre 2 y 10 horas. Tras enfriar, se recogió el producto de polvo de Ti. El XRD del polvo se muestra en la Figura 10.
- 50 El solicitante ha encontrado que la sublimación completa de AlF_3 puede resultar indeseada y que es preferible dejar una cantidad traza (0,1-5 %) para revestir el polvo de Ti. Se encontró que este revestimiento de fluoruro protegió el polvo y aumentó la seguridad de manejo y transporte del polvo. Los polvos de Ti comerciales de la técnica anterior presentan una temperatura de combustión espontánea de aproximadamente 250 °C en aire. No obstante, esta

temperatura aumenta hasta $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ si se encuentra presente la capa inerte de AlF_3 . Cuando se funde o se sinteriza el polvo (metalurgia de polvo), la capa de AlF_3 sublima y no contamina el producto de titanio.

5 También se encontró que se forma una costra de metal sobre la parte superior del polvo de Ti a $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (referida a la Figura 15). Se piensa que esta costra contiene impurezas de metal que migran con el gas de AlF_3 hasta la superficie del polvo y que precipitan allí a medida que AlF_3 experimenta sublimación, análoga al refinado por zonas.

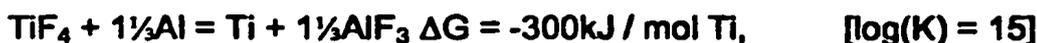
Etapa 6: Fusión de polvo de Ti

10 Se comprimió el polvo de Ti de la etapa (5) dentro de un crisol de arcilla revestido con circonia y se fundió en un horno de inducción a una atmósfera de argón. Se fundió fácilmente para formar un pequeño lingote y se produjo una cantidad de traza de AlF_3 en forma de vapores. La Figura 11 muestra el XRD del metal. El polvo de Ti o el metal producido de este modo contenía niveles muy bajos ($< \text{Ti}$ de calidad 1) de oxígeno, nitrógeno, carbono y hidrógeno debido a la protección de fluoruro descrita anteriormente.

15 Como puede observarse a partir de XRD del lingote de Ti, el proceso de la invención permite producir Ti por medio de reducción con Al sin la formación de aleaciones de Al-Ti. Aunque los XRD del polvo de Ti tras la reducción mostrados en la Figura 8 y después de la sublimación mostrados en la Figura 10 parecen revelar la presencia de la fase de AlTi_3 (en lugar de las fases de Ti solamente), el solicitante piensa que la fase de AlTi_3 que aparentemente muestran los XRD es únicamente una seudofase de AlTi_3 y que, de hecho, no hay Al presente. El motivo por el cual "Ti₃" presenta la estructura de cristal de AlTi_3 es porque ha "nacido" a partir Al y, a la baja temperatura usada ($< 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$), no hay suficiente energía para re-configurar la estructura de cristal de titanio. La re-configuración de la estructura de cristal de titanio únicamente tiene lugar cuando el Ti se funde o se hace reaccionar con algo más, tal como N_2 , para formar TiN. La Figura 12 muestra el XRD en el que el polvo de Ti se expone a una cantidad limitada de N_2 a $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Como puede verse no se detectó fase de Al o de aleación de Al.

20 Esto también se puede confirmar por medio del hecho de que el XRD del polvo de Ti reducido con Al (Figura 8) mostró que únicamente las fases de AlF_3 y AlTi_3 se encontraban presentes. Debido a que se usó una cantidad estequiométrica de Al con respecto a TiF_3 , si Al forma, de hecho, aleación con Ti para formar AlTi_3 , debería haber 25 % de TiF_3 sin reaccionar presente y esto no se muestra en XRD.

25 El motivo principal por el cual Al puede reducir Ti sin formar aleación es el hecho de que, durante la reacción, Al reacciona con Ti(III) y no con Ti(IV). La primera reacción es moderadamente exotérmica mientras que la segunda reacción es violentamente exotérmica:



30 La formación de aleación tiene lugar cuando los dos metales se encuentran en contacto uno con el otro y existe suficiente energía para formar la aleación.

35 En la primera reacción, la energía fue demasiado baja para hacer posible la formación de aleación. La presencia de AlF_3 también contribuyó a mantener la temperatura en menos que $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ que es cuando AlF_3 comienza a sublimar, absorbiendo energía de este modo.

Resulta evidente que la primera reducción de electrones de Ti(IV) a Ti(III) es altamente exotérmica. En el proceso de la invención, esa energía es absorbida por el agua durante la reducción acuosa controlada de $(\text{NH}_4)_2\text{TlF}_6$ con Al(Hg).

Ejemplo 2

Preparación de aleación de titanio-vanadio

40 Etapa 1: Preparación de NH_4VF_4 y VF_3

Para fabricar aleaciones de Ti, tal como Ti-6Al-4V, se mezclaron los elementos de formación de aleación en forma de sus fluoruros de metal en la proporción correcta con TiF_3 antes de la reducción con Al. En el caso de Ti-6Al-4V, se añadió VF_3 a TiF_3 y se usó un exceso de Al de 6 % durante la reducción para producir polvo de aleación, tras la sublimación de AlF_3 .

45 No se pudo introducir V como VF_5 o VF_4 debido a los bajos puntos de ebullición de estos compuestos ya que se produciría la sublimación antes de que tuviera lugar la reducción. Por tanto, resulta necesario producir VF_3 en forma de precursores de V como se explica a continuación.

Se añadió NH_4VO_3 (58,5 g) al agua (300 ml) y se agitó. Se añadieron NH_4Cl (53,5 g) y HF (40 %; 130 ml) a la disolución resultante para producir una disolución amarilla.

Se añadió Fe (14 g, lana de acero) a la disolución para reducir el V(V) hasta V(IV). La reacción fue exotérmica y se produjo una disolución de color azul. Una vez completada la reacción, aproximadamente 1 hora después, se filtró la disolución para eliminar las cantidades traza de residuo de hierro.



Se ajustó la temperatura de la disolución de color azul hasta 20 °C y posteriormente se redujo con botones de Al(Hg). Durante un período de aproximadamente 3 horas, se aumentó la temperatura hasta aproximadamente 40 °C. Cuando la reducción de V(VI) hasta V(III) se hubo completado, se depositó Fe sobre los botones de Al(Hg) y se detuvo la reducción.

Posteriormente se filtró la suspensión de color verde resultante y se secó para obtener NH_4TiF_4 descrito anteriormente. El rendimiento de $\text{NH}_4\text{VF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de color verde menta fue de 67 g. La Figura 13 muestra el XRD de este producto.

No se usó Al(Hg) para reducir V(V) hasta V(IV) ya que la reacción fue extremadamente violenta y mucho de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ precipitó durante la reacción.

Etapa 2: Preparación de la aleación

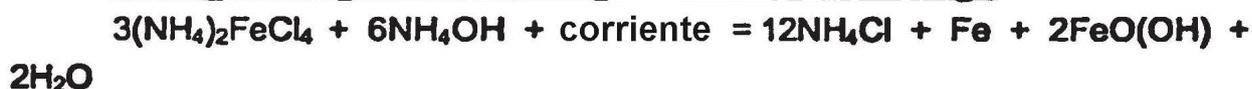
Igual que para NH_4TiF_4 , también se descompuso $\text{NH}_4\text{TiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 700 °C para producir VF_3 (+ AlF_3) de color verde oscuro. La Figura 14 muestra el XRD de este producto. Tras establecer la proporción entre VF_3 y AlF_3 , se mezcló este polvo con TiF_3 (+ AlF_3) para producir el polvo de aleación tras la reducción y la sublimación.

Ejemplo 3

Regeneración de NH_4Cl a partir de una disolución de $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_4$

Un problema que surge si se produce la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ con NH_4OH a partir de la disolución de $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_4$ generada como sub-producto de la etapa de precipitación selectiva, como se describe en la etapa 2 del Ejemplo 1 anterior, es su solubilidad en concentraciones elevadas de NH_4Cl . Esto da lugar a una precipitación muy lenta. Además, la oxidación al aire de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ hasta $\text{FeO}(\text{OH})$ (baja solubilidad en NH_4Cl) es baja y no resulta práctica y la oxidación con H_2O_2 funciona bien pero el reactivo es costoso.

El solicitante ha encontrado que la oxidación de Fe(II) a Fe(III) se puede mejorar introduciendo una corriente a través de la disolución. Tienen lugar las siguientes reacciones:



Por consiguiente, se incrementó el pH de 1 litro de la disolución de $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_4$ generada por medio de la etapa de precipitación selectiva hasta 4-5 mediante la adición de NH_4OH al tiempo que se agitaba. Como se agitó la disolución /suspensión, se produjo la electrólisis usando un cargador de batería de coche a un voltaje de 6 V y 2 electrodos de grafito (se pueden usar dos electrodos cualesquiera). Se produjo una corriente de 6-9 amperios. Esta corriente también calentó la disolución hasta 60-70 °C, lo que facilitó la reacción.

A medida que avanzó la electrólisis, el pH disminuyó y se restauró frecuentemente el valor de 4-5 mediante la adición de NH_4OH . Durante el proceso, no se produjo gas de Cl_2 ya que éste fue convertido inmediatamente en cloruro por medio de la oxidación de Fe(II) hasta Fe(III). Trascorridas aproximadamente 3 horas, se detuvo la disminución de pH lo que indicó que la reacción se había completado. Sobre todo, se usaron aproximadamente 300 ml de NH_4OH (25 %).

Se recuperó el Fe depositado a en el cátodo y se filtró de manera sencilla un precipitado de color naranja-marrón. Tras secar a 80 °C, se obtuvieron 200 g de un producto que consistía esencialmente en $\text{FeO}(\text{OH})$ y parte de TiOF_2 y otras impurezas.

Se evaporó el filtrado para dar lugar a NH_4Cl (310 g). El balance de masas bruto indicó que más que se recuperó más que 80 % del NH_4Cl sin lavado de la torta filtrante.

Se pudo usar el Fe depositado en el proceso cuando se llevó a cabo la reducción de hierro tras la digestión y para producir el FeTi cuando resultó necesario.

5 Ejemplo 4

Regeneración y complemento de HF

Se hizo reaccionar el NH_4F recogido tras la descomposición de los precursores de NH_4 a 600 °C, como se describe en la etapa (4) del Ejemplo 1, con una disolución de cal apagada para formar una disolución de NH_4OH y CaF_2 precipitado. Se usó NH_4OH en la regeneración de la forma NH_4Cl a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_4$. El CaF_2 (fluorspar) producido se puede comercializar como sub-producto o se puede tratar con H_2SO_4 concentrado de acuerdo con procesos convencionales para producir HF.

Ejemplo 5

Producción de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ a partir de pulpa de anatasa

La pulpa de anatasa bruta ($\text{TiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$) es un producto bien conocido que se obtiene por medio de la hidrólisis acuosa de una disolución de Ti. Básicamente, se pueden convertir todas las materias primas de Ti en pulpa de anatasa bruta. Para producir una disolución concentrada de $\text{M}^{\text{II}}\text{TiF}_6$, es necesario añadir M^{II} para obtener una proporción molar próxima a 1 mol de M^{II} : 1 mol de Ti^{IV} . En este ejemplo M^{II} es Zn^{2+} .

Se añadió ZnO (40,7 g, 0,5 mol) sobre agua del grifo (65 ml) y se agitó hasta que se humedeció el ZnO. Se añadió lentamente HF (130 ml, 40 %, 3 mol) sobre el ZnO humedecido. La reacción fue exotérmica y no se disolvió todo el ZnO. Posteriormente se añadió lentamente $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (69,6 g, 0,6 mol) en cuatro partes con agitación intensa. La reacción fue exotérmica y la mezcla comenzó a hervir. Tras la adición de la tercera parte, se obtuvo una disolución transparente. Tras la adición de la cuarta parte, que contenía pulpa en exceso, se produjo un color lechoso. El uso de un exceso de pulpa garantizó el consumo de todo el HF. Trascorrida 1 hora, se enfrió al disolución hasta 40 °C y se filtró. Se lavó la torta filtrante con agua (1x 20 ml). Se añadió NH_4Cl (117 g, 2 mol) al lixiviado (aproximadamente 200 ml a 30 °C) con agitación intensa para producir $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ por medio de la siguiente reacción:



Inicialmente la temperatura de la mezcla disminuyó por debajo de 5 °C y, después de aproximadamente 15 minutos de agitación, la temperatura aumentó hasta aproximadamente 10 °C y se filtró la mezcla. Se secó el $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ cristalino resultante a 60 °C para producir 80,25 g de producto cristalino. El rendimiento fue > 80 %. Se generaron rendimientos elevados (mayores que 90 %) cuando se aumentó el escalado del proceso.

De manera inesperada, se encontró que no se producía $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ si se invertía el orden de la reacción. Si se digería en primera lugar la pulpa de anatasa bruta en HF para producir H_2TiF_6 acuoso y posteriormente se disolvía ZnO en la disolución de H_2TiF_6 , se generaba una disolución transparente. No obstante, cuando se añadía $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ a la disolución, no precipitó el Ti en forma de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ sino que tuvo lugar la hidrólisis para dar lugar a un precipitado de color blanco.

Ejemplo 6

Producción de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ a partir de rutilo, brookita, leucoxeno y escorias titaníferas

Se obtuvieron resultados similares cuando se siguió el proceso del Ejemplo 5 para la producción de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ usando rutilo, brookita, leucoxeno o escorias titaníferas.

40 Ejemplo 7

Producción de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ a partir de anatasa, rutilo, brookita, leucoxeno y escorias titaníferas

Se obtuvieron resultados similares cuando se siguió el proceso del Ejemplo 5 usando MgO en lugar de ZnO para la producción de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ a partir de anatasa, rutilo, brookita, leucoxeno o escorias titaníferas.

Ejemplo 8

45 Producción de titanio a partir de ilmenita por medio de reducción de Na_2TiF_6 con Na

Haciendo referencia a la Figura 16, se digirió ilmenita (800 g), con agitación, con HF acuoso 20 % (1,5 l) en un vaso de precipitados de polipropileno de 2 l con una tapa suelta. La suspensión comenzó a hervir (100 °C) después de aproximadamente diez minutos e hirvió durante aproximadamente 5 minutos. Posteriormente, comenzó el

enfriamiento de la mezcla de reacción. Trascorrida 1 hora la temperatura había descendido hasta 74 °C. A continuación se añadió lana de acero (12 g) para reducir todo el hierro (III) hasta hierro (II) y se agitó la mezcla de reacción durante otra hora. Se filtró la disolución saturada resultante de FeTiF_6 (1 mol de Ti = 438 ml de lixiviado) para retirar el material insoluble y el exceso de ilmenita (que se recicló). El lixiviado resultante (1,5 l) contenía 164 g de titanio disuelto. Se añadió NH_4Cl sólido (49,4 g; exceso de 5 %) al lixiviado (876 ml) y la temperatura descendió hasta aproximadamente 10 °C. Se agitó la disolución resultante durante 1 hora en un baño de agua a 20 °C. La filtración dio lugar a $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ (454 g) en forma de producto cristalino de color blanco húmedo que contenía 68 g de agua (igual a un peso seco de 386 g). El rendimiento teórico es de 395,8 g por cada 2 moles de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. Por consiguiente, la precipitación selectiva presenta una eficacia de 97,5 % y genera un producto con una pureza de aproximadamente 98 %. Posteriormente, se lavó la torta filtrante húmeda con una cantidad mínima de disolución saturada de NH_4Cl (aproximadamente 75 ml), para dar lugar a un producto cristalino (442 g). Este producto contenía aproximadamente 66 g de agua (igual a un peso seco de 376 g) lo que indica una eficacia de 95 % y una pureza de aproximadamente 99 %.

Se añadió agua (332 ml) al producto cristalino húmedo (442 g) y se hirvió la disolución a 98 °C. Posteriormente se enfrió todo el producto cristalino disuelto en la disolución hasta 10 °C. Se filtró la mezcla resultante y se lavó la torta filtrante húmeda con una cantidad mínima de agua fría (aproximadamente 60 ml), para dar lugar a un producto de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ recristalizado húmedo (242 g) que contenía aproximadamente 37 g de agua (igual a un peso seco de 205 g) y una pureza > 99,9 %). Se recicló la capa madre y la disolución de lavado.

Se añadieron NaCl seco (121,2 g) y agua (300 ml) a $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ húmedo (242 g) y se agitó durante 30 minutos y se filtró la mezcla. Se lavó la torta filtrante con una cantidad mínima de disolución de NaCl saturada (aproximadamente 50 ml) y se secó a 60 °C para dar lugar a Na_2TiF_6 cristalino muy puro (210 g).

Se añadió este producto sobre metal de sodio (115 g; exceso de 20 %) en un crisol de acero inoxidable de 750 ml equipado con una tapa suelta bajo atmósfera de argón. Se colocó el crisol en una horno mufla (todavía bajo argón) y se calentó hasta aproximadamente 700 °C. A esta temperatura, tuvo lugar una reacción exotérmica y la temperatura aumentó de manera espontánea hasta aproximadamente 900 °C. Se mantuvo el crisol a aproximadamente 900 °C durante otros 30 minutos para garantizar que todo el exceso de sodio se hubo evaporado y posteriormente se dejó enfriar.

Tras haber enfriado el crisol hasta temperatura ambiente, se detuvo el flujo de argón y se pudo retirar un producto que consistía en NaF y titanio (aproximadamente 270 g) del crisol (rendimiento teórico de 300 g) en forma de piezas que tenían un tamaño de aproximadamente 2-15 mm. Parte del producto se adhirió al crisol. Se colocó el producto granular en un crisol de 250 ml de circonia sellado y se calentó hasta 1700 °C bajo atmósfera de argón cerrada, durante 10 minutos y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Se recuperó un lingote de titanio (aproximadamente 40 g; > 99,9 %) bajo una escoria de NaF .

Se sometió a ensayo el reciclaje de NaF por medio de un experimento separado. Se añadieron NaF (42 g; -500 μm) y una disolución de HCl concentrado (100 ml; 32 %) a un vaso de precipitados de 250 ml con una tapa suelta y se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas para producir una disolución acuosa de HF . Se filtró el NaCl cristalino (57 g después de secar a 120 °C; > 98 %) a partir de la disolución (96 ml). Se evaporó HF hasta un volumen de 84 ml para obtener una disolución de HF de 20 % (indicando una eficacia de aproximadamente 95 %).

Tras la precipitación selectiva de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ a partir de FeTiF_6 a por medio de NH_4Cl , el filtrado contenía la sal doble de $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_4$ y algunos elementos de traza que se comportan de la misma forma que Fe . Se regeneró NH_4Cl como se describe en el Ejemplo 3.

Se recuperó HCl y NaOH por medio de electrolisis de una disolución saturada de NaCl . Este es un proceso industrial bien conocido y se usa por ejemplo en la instalación Chloorkop en Sudáfrica a escala de kilotón.

Se recuperó silicato de sodio a partir de hidróxido de sodio y sílice, proceso que resulta bien conocido, por ejemplo, en la industria del vidrio, y se convirtió silicato de sodio en sodio por medio de $\text{Si}(\text{Fe})$ de acuerdo con métodos conocidos.

Ejemplo 9

Producción de titanio a partir de ilmenita por medio de reducción de Na_2TiF_6 con Mg

En referencia a la Figura 17, se digirió ilmenita (800 g), con HF acuoso 20 % para producir un lixiviado como se describe en el Ejemplo 1. Se añadió sulfato de sodio (149 g; exceso de 5%) al lixiviado (438 ml) y se agitó la disolución durante 1 hora a 20 °C. Se filtró la suspensión resultante para generar un producto cristalino de color blanco, húmedo que se lavó con una cantidad mínima de disolución de Na_2SO_4 saturada (aproximadamente 3 x 25 ml) y se secó a 60 °C, para generar un producto cristalino de Na_2TiF_6 (195 g, lo que indica una eficacia de 94 % y una pureza de aproximadamente 99 %).

Se añadió producto de Na_2TiF_6 cristalino seco (195 g) sobre limaduras de magnesio (57g; exceso de 20 %) en un crisol de acero inoxidable de 750 ml con una tapa suelta bajo atmósfera de argón. Se colocó el crisol en un horno

mufla (todavía bajo atmósfera de argón) y se calentó hasta aproximadamente 700 °C. A esta temperatura, tuvo lugar una reacción exotérmica y la temperatura aumentó de forma espontánea hasta aproximadamente 900 °C. A continuación, se aumentó la temperatura hasta 1100 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos para garantizar que todo el exceso de magnesio se evaporó, y posteriormente se dejó enfriar.

- 5 Una vez que el crisol se hubo enfriado hasta temperatura ambiente, se detuvo el flujo de argón y se recuperó del crisol el producto que consistía en una mezcla de NaMgF_3 y titanio. Debido al contenido de hierro del precursor, se obtuvo Ti de calidad 4 por medio de fusión del producto a 1700 °C.

La Figura 17 muestra los bucles de reciclaje que son procesos comerciales conocidos.

Ejemplo 10

10 Preparación de nitruro, carburo, boruro, hidruro, siliciuro, fosfuro y sulfuro de titanio

Se calentó el polvo de titanio desactivado del Ejemplo 1 en presencia de, respectivamente, nitrógeno gaseoso, carbono en forma de polvo de carbono o coque, diborano, hidrógeno gaseoso, silicio en forma de polvo, fosfina y azufre en forma de polvo para producir nitruro, carburo, hidruro, siliciuro, fosfuro y sulfuro de titanio, respectivamente.

15 Ventajas

Existen varias ventajas evidentes asociadas al proceso de la invención cuando se compara con los procesos de la técnica anterior.

- (1) En primer lugar, el proceso de la invención puede usar materiales de partida baratos, tales como ilmenita, que se encuentran fácilmente disponibles en grandes cantidades.
- 20 (2) Todos los sub-productos producidos en el proceso se reciclan y por consiguiente existe un consumo muy pequeño de reactivo total.
- (3) El proceso de la invención también proporciona una ruta para titanio que implica un revestimiento de fluoruro protector como se ha descrito anteriormente.
- 25 (4) Otra ventaja del proceso de la invención es que se usa el intermedio de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, que previamente no se encontraba disponible comercialmente, en lugar de un precursor tal como TiCl_4 . La sal de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ es estable al aire y en presencia de agua, es no corrosiva y es fácil de preparar en un medio acuoso a temperatura ambiente. Por otra parte, TiCl_4 es un líquido muy tóxico que se descompone de forma violenta al aire y en presencia de agua y es altamente corrosivo. Es difícil de preparar, requiere temperaturas del orden de 1000 °C y se encuentra en forma de gas durante la etapa de reducción. El titanio producido por medio de TiCl_4 es caro y es susceptible de contaminación por O, N, H y C debido a la ausencia del revestimiento de fluoruro asociado al método de la invención.
- 30 (5) Otra ventaja principal es que el titanio producido de acuerdo con el método de la invención presenta un coste comparable con el del acero inoxidable de alta calidad.
- (6) Otra ventaja es que se usa aluminio, que es considerablemente más barato que cualquiera de sodio o magnesio (según se usan en los procesos de la técnica anterior) en la etapa de reducción, sin que tenga lugar la formación de una aleación de aluminio en el producto final.
- 35 (7) Además, el proceso de la invención genera un polvo de titanio a una temperatura bastante por debajo del punto de fusión del titanio. Esto da lugar a operaciones pirometalúrgicas considerablemente más baratas. Posteriormente, se puede usar este polvo en técnicas metalúrgicas de polvo clásicas para producir objetos con forma casi definida. Esto da lugar a un desperdicio considerablemente menor en comparación con los procesos de la técnica anterior que usan lingotes de titanio. No obstante, si se necesitan lingotes de titanio, el polvo se puede fundir fácilmente en un proceso de fusión de etapa única, por ejemplo en un horno de inducción, por que se encuentra protegido por el revestimiento de AlF_3 . De manera adicional, el AlF_3 actúa como flujo durante la fusión del polvo.
- 40 (8) Una ventaja particular de la invención es que, cuando se preparan las aleaciones de aluminio que se describen en el Ejemplo 2, se puede mezclar de forma homogénea la otra sal de fluoruro de metal o sales con TiF_3 de manera que se obtenga una dispersión homogénea del otro metal o metales en la aleación. Los métodos de la técnica anterior para producir aleaciones homogéneas por medio de mezcla de los metales fundidos resultan prácticamente muy difíciles.
- 45 (9) Otra ventaja de la invención es que el proceso se puede llevar a cabo usando HF acuoso de calidad técnica que es considerablemente más barato que el HF acuoso químicamente puro.
- 50

La Tabla 1 muestra, a modo de comparación, la composición química típica, las propiedades mecánicas y las

ES 2 376 976 T3

propiedades físicas de las aleaciones disponibles de titanio resistentes a la corrosión.

Tabla 1 Composición química (% nominal)

Calidad	Carbono Máx	Oxígeno Máx	Nitrógeno Máx	Hierro Máx	Al	V	Pd	Mo	Ni	Hidrógeno Máx
1	0,08	0,18	0,03	0,2						0,015
2	0,08	0,25	0,03	0,3						0,015
3	0,08	0,35	0,03	0,3						0,015
4	0,08	0,40	0,03	0,5						0,015
5	0,08	0,20	0,03	0,4	6	4				0,015
7	0,08	0,25	0,03	0,3			0,20			0,015
9	0,08	0,12	0,03	0,25	3	2,5				0,015
11	0,08	0,18	0,03	0,2			0,20			0,015
12	0,08	0,25	0,03	0,3				0,3	0,8	0,015
16	0,08	0,25	0,03	0,3			0,05			0,015
17	0,08	0,18	0,03	0,2			0,05			0,015
18	0,08	0,15	0,03	0,25	3	2,5	0,05			0,015

Propiedades mecánicas típicas*

Calidad	KSI de tracción Min	Yeld KSI Min/Max	% de Estiramiento/2 ^m Min
1	35	25/45	24
2	50	40/65	20
3	64	55/75	18
4	80	70/95	15
5	130	120**	10
7	50	40/65	20
9	90	70**	15
11	35	26/46	24
Calidad	KSI de tracción Min	Yeld KSI Min/Max	% de Estiramiento/2 ^m Min
12	70	50**	12

ES 2 376 976 T3

16	50	40/85	20
17	35	25/45	24
18	90	70**	15
*Condición de recocido en fábrica **Mínimo			

Propiedades físicas típicas*

Calidad	Calidad 1, 2, 3, 4, 7, 11, 12, 16, 17, 18	Calidad 5	Calidad 9
Densidad	0,163 libras/pulgada ³	0,160 libras/pulgada ³	0,162 libras/pulgada ³
Módulo	15 x 10 ⁸ psi	16 x 10 ⁸ psi	15 x 10 ⁸ psi
Betra Transus (± 25 °F)	1635 °F – 1735 °F	1800 °F	1715 °F
Conductividad térmica	13-10 Btu/fl h °F	4 Btu/fl h °F	10 Btu/fl h °F
Expansión térmica (32-600 °F)	5,1 x 10 ⁻⁶ /°F	5,3 x 10 ⁻⁶ /°F	5,5 x 10 ⁻⁶ /°F
Temperatura de fusión	3000 °F	3000 °F	3000 °F

Conclusiones

5 En resumen, el solicitante ha encontrado que se puede producir un precursor de titanio muy puro con alto rendimiento a partir de ilmenita (que es la fuente de titanio más barata) y que se puede usar este precursor para producir metal de titanio con niveles de oxígeno que son más bajos que los de titanio de calidad 1 comercial. El bajo contenido de oxígeno aumenta el carácter maleable de metal. El metal también se encuentra protegido frente a la oxidación durante el forjado por medio de un revestimiento basado en fluoruro de metal. El solicitante piensa que el método de la invención permite producir titanio a un coste que es aproximadamente el mismo que el del acero inoxidable de alta calidad. Esto aumentaría en gran medida el mercado mundial de titanio.

10

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para producir polvo de metal de titanio, incluyendo el método la etapa de reducir TiF_3 con aluminio para generar un producto de reducción que comprende polvo de metal de titanio y AlF_3 .
- 5 2.- El método de la reivindicación 1, que incluye otra etapa de calentar el producto de reducción hasta una temperatura y durante un tiempo que son suficientes para sublimar la mayoría de AlF_3 pero para provocar la retención de suficiente AlF_3 sobre la superficie con el fin de reducir la reactividad del polvo de metal de titanio.
- 3.- El método de la reivindicación 2, en el que el producto de reducción se calienta hasta que el AlF_3 de la superficie del polvo de metal de titanio comprenda entre 0,005 y 40 % en masa del material.
- 10 4.- El método de la reivindicación 2, en el que el AlF_3 de la superficie del polvo de metal de titanio comprende entre 0,05 y 10,0 % de la masa del material.
- 5.- El método de la reivindicación 2, en el que AlF_3 de la superficie del polvo de metal de titanio comprende entre 0,10 y 5,0 % de la masa del material.
- 6.- Polvo de titanio desactivado que presenta una capa superficial de AlF_3 en la que AlF_3 comprende entre 0,005 % y 10 % de la masa del material.
- 15 7.- El polvo de titanio desactivado de la reivindicación 6, en el que AlF_3 comprende entre 0,05 % y 10 % de la masa del material.
- 8.- El polvo de titanio desactivado de la reivindicación 6, en el que AlF_3 comprende entre 0,10 % y 5 % de la masa del material.
- 9.- Un método para preparar polvo de metal de titanio, incluyendo el método las etapas de
- 20 reducir TiF_3 con aluminio para generar un producto de reacción que comprende polvo de metal de titanio y AlF_3 ; y calentar el producto de reacción para sublimar AlF_3 con el fin de producir polvo de metal de titanio que básicamente no contiene aluminio en forma de metal o en forma de aleación.

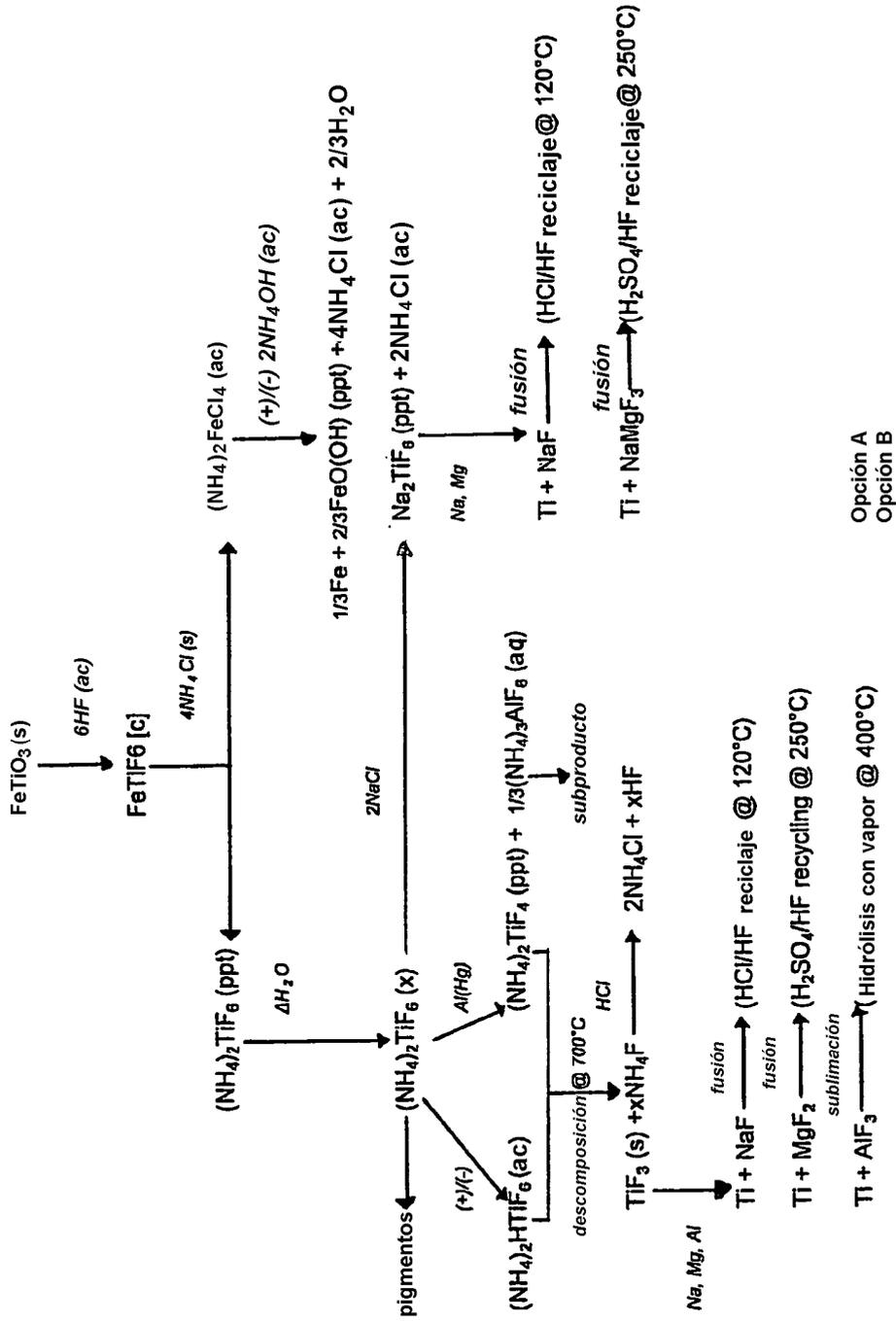


FIGURA 1

Ruta preferida

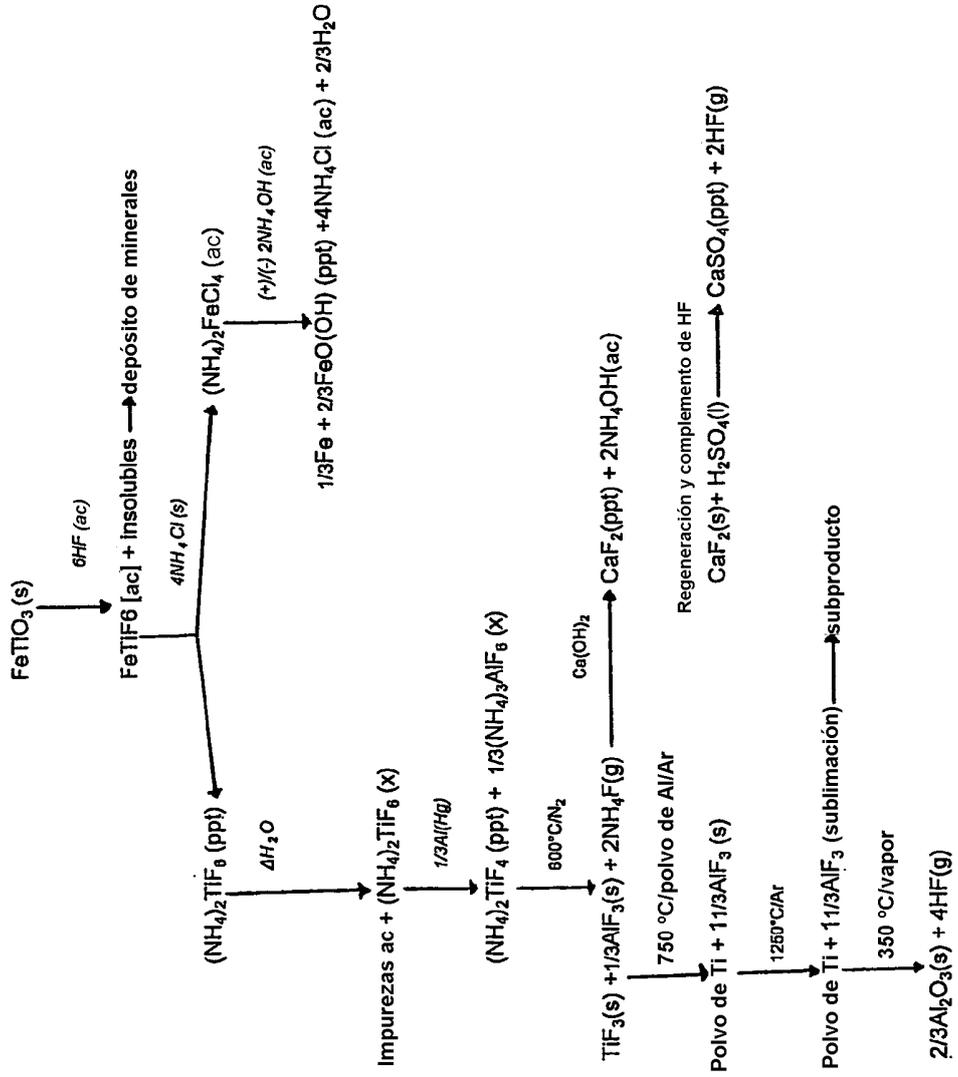


FIGURA 2

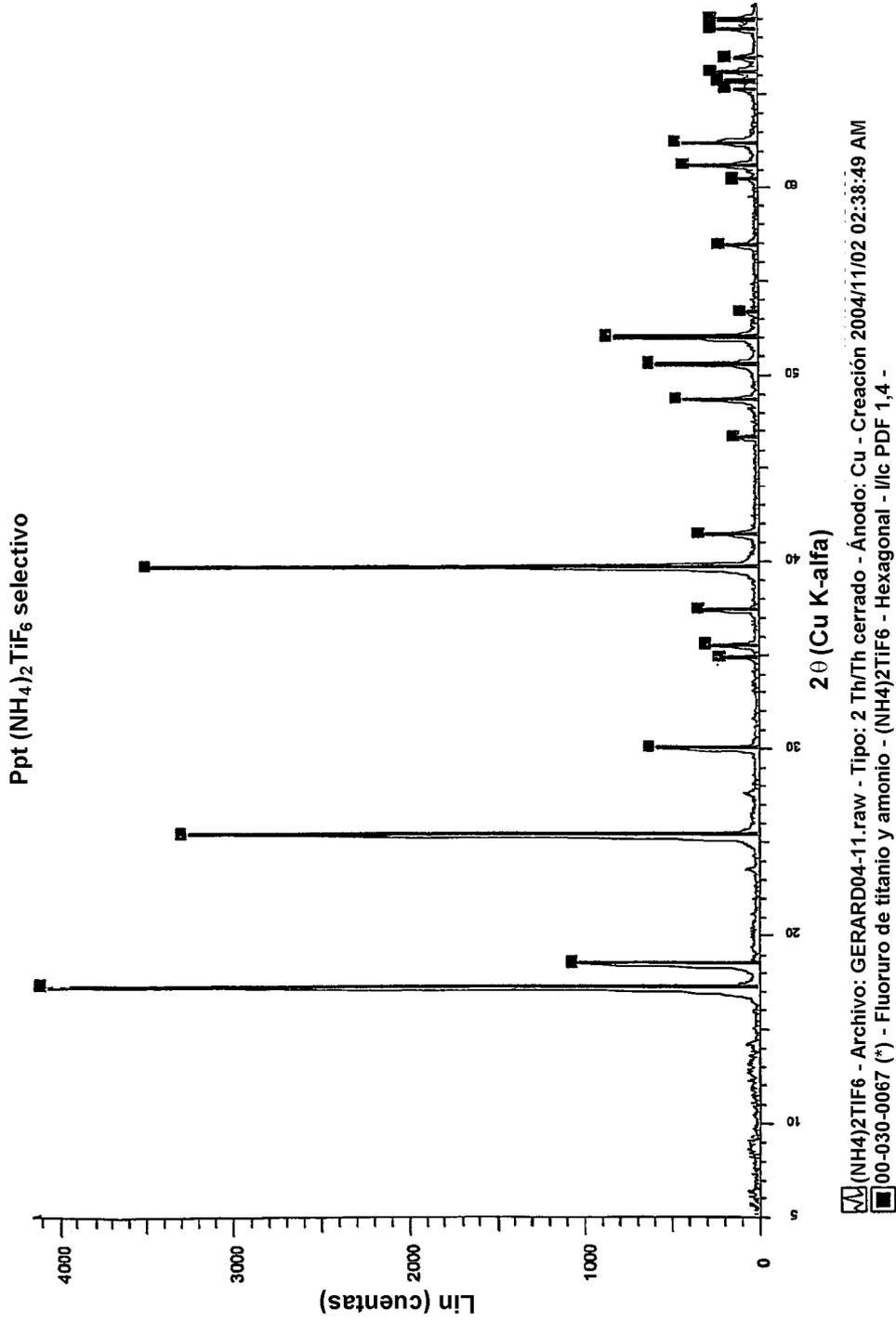


FIGURA 3

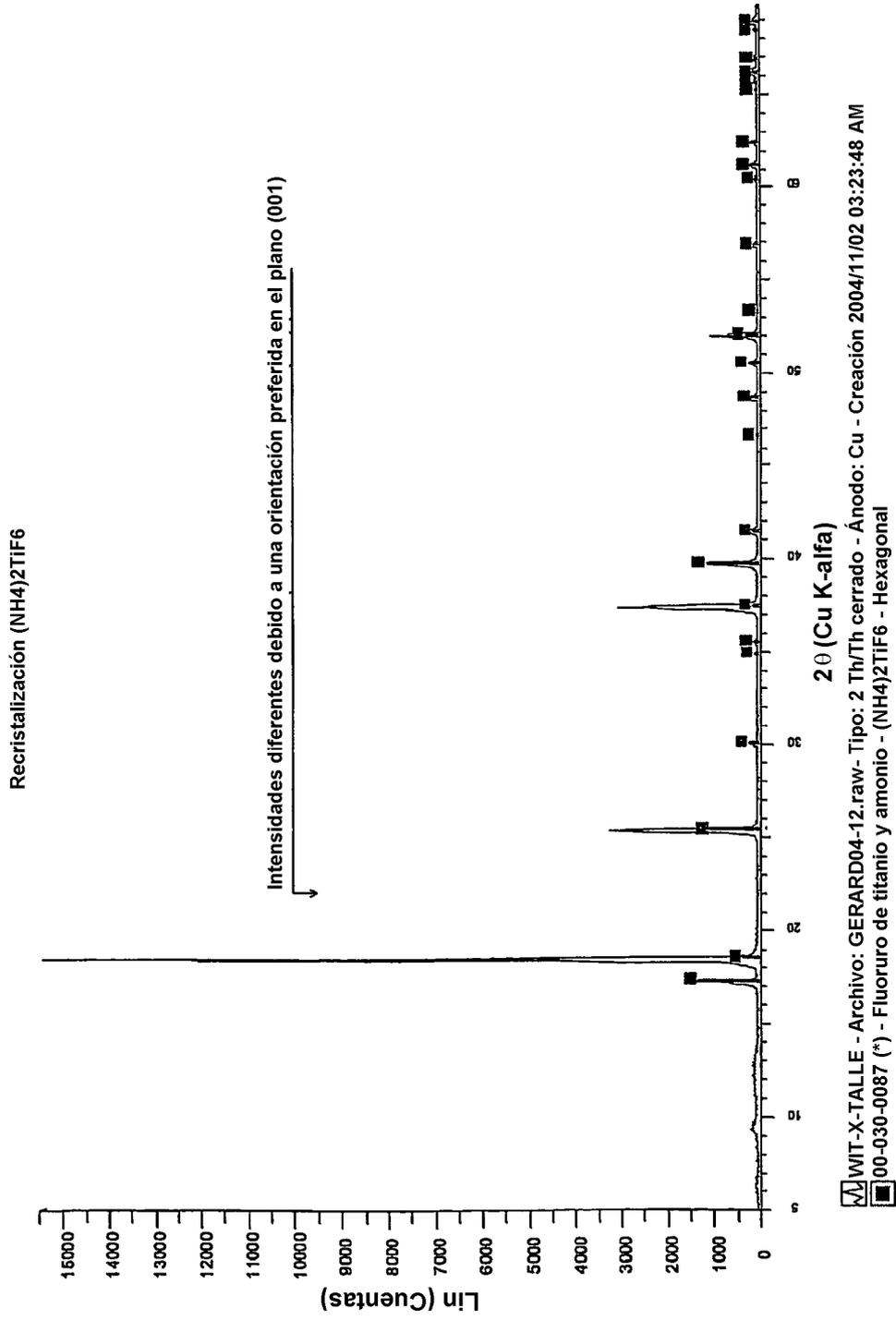


FIGURA 4

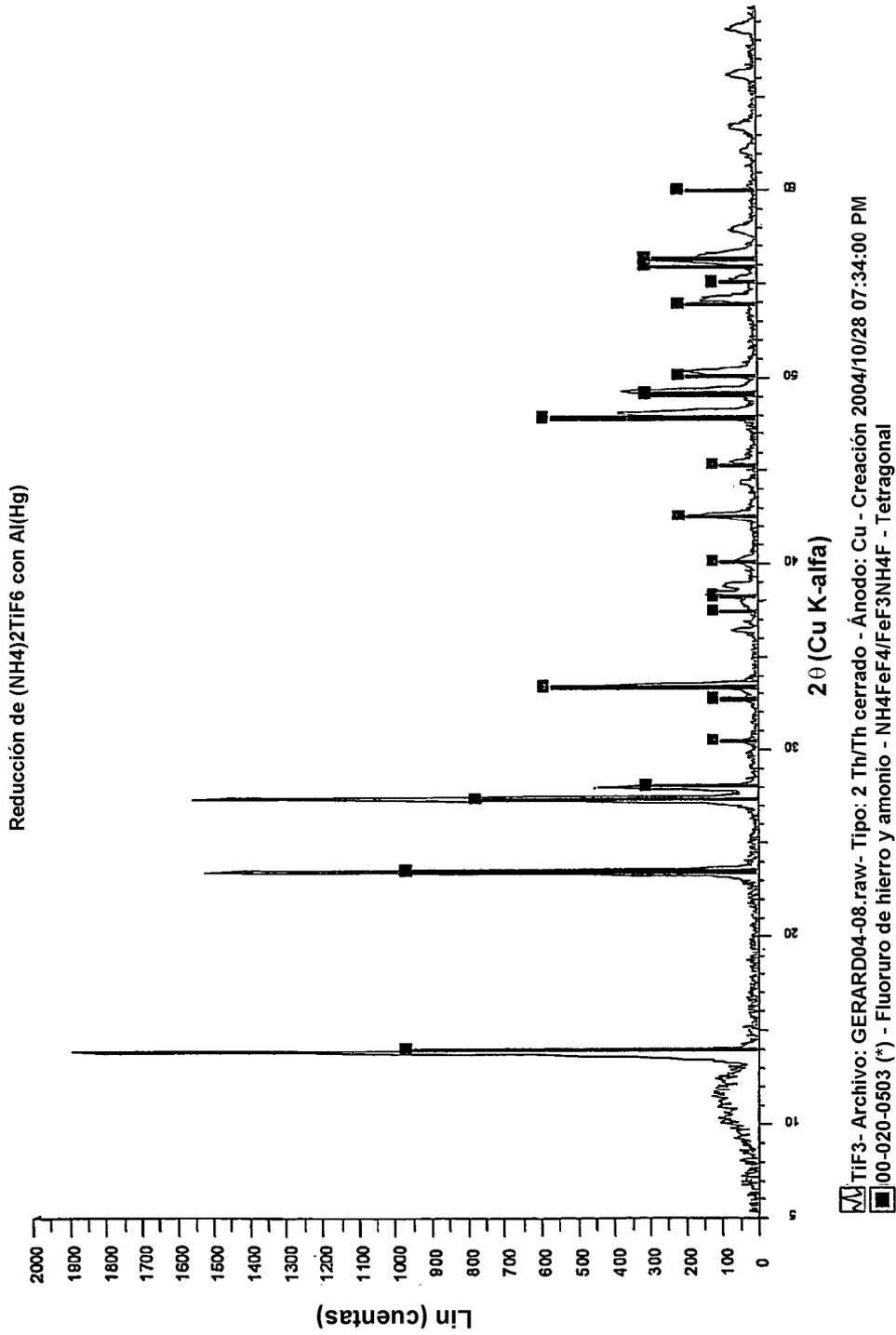


FIGURA 5

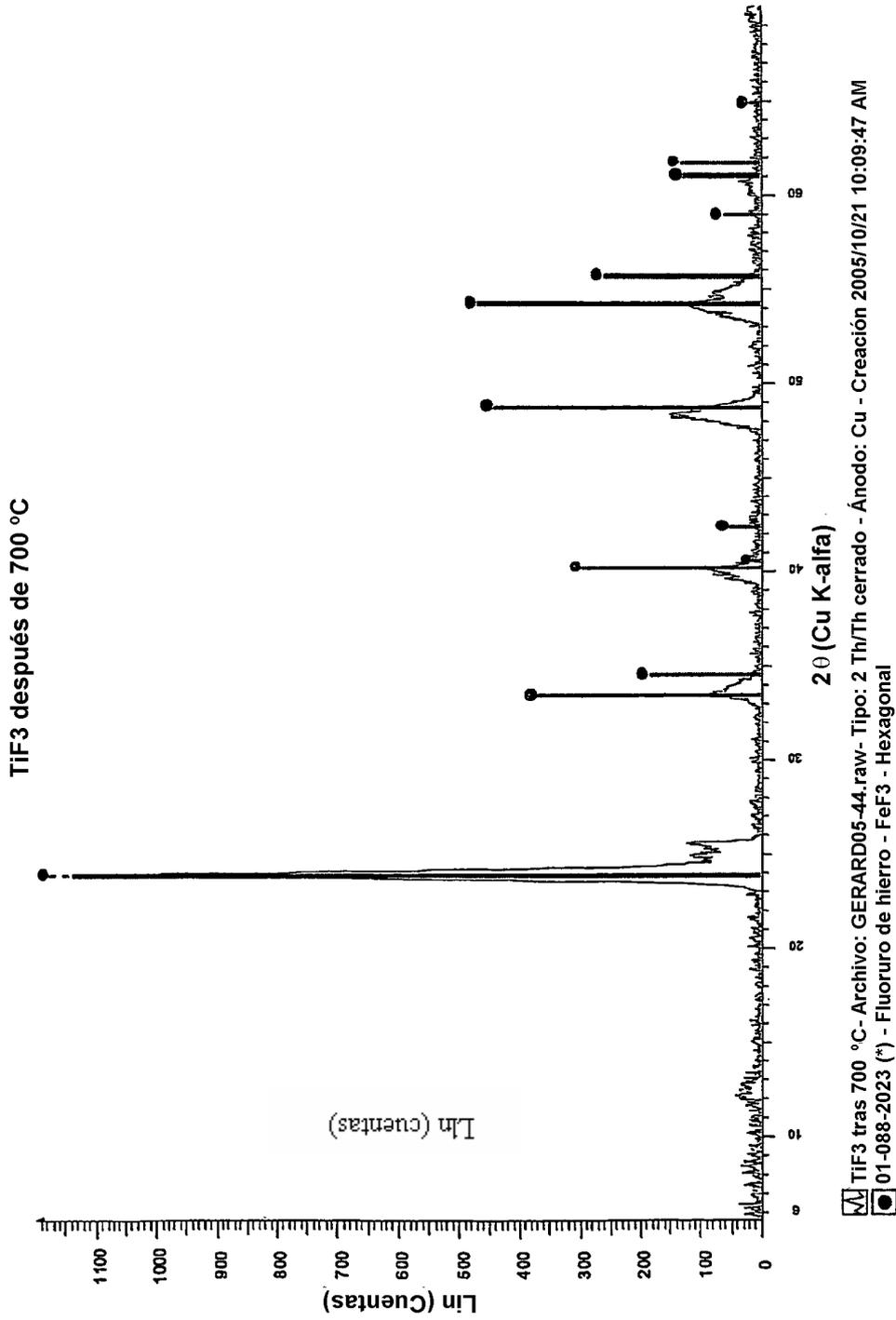


FIGURA 6

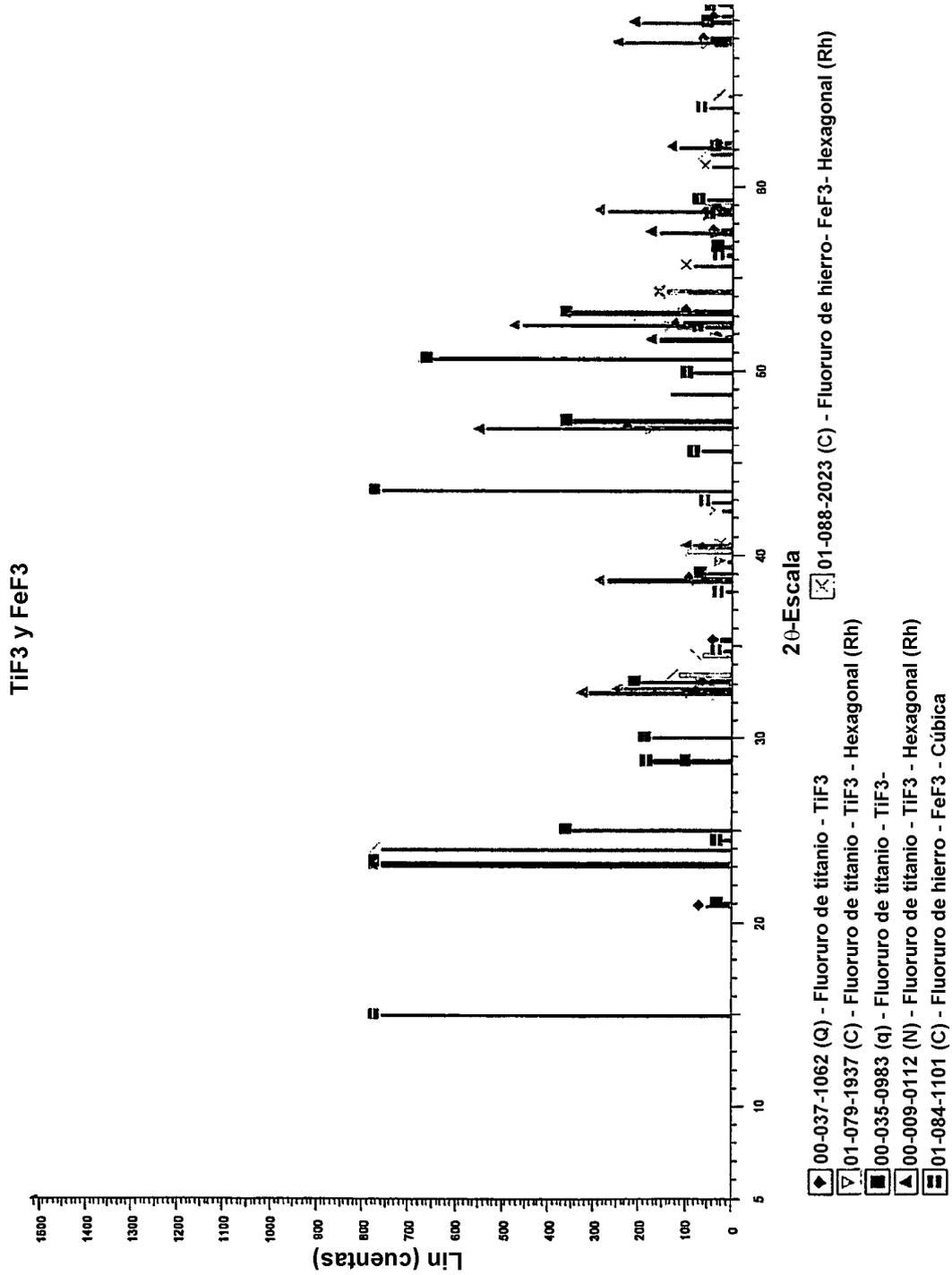


FIGURA 7

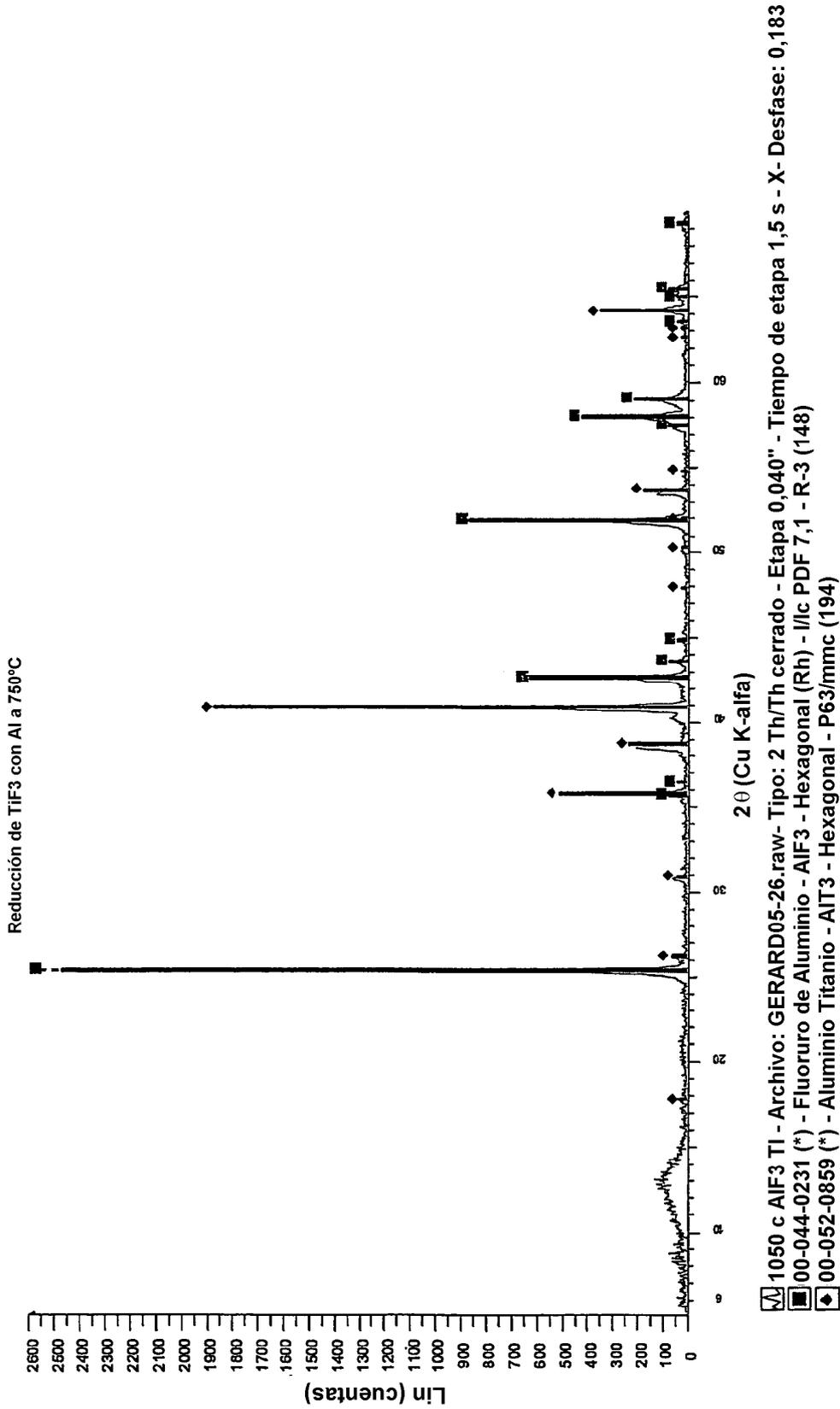


FIGURA 8

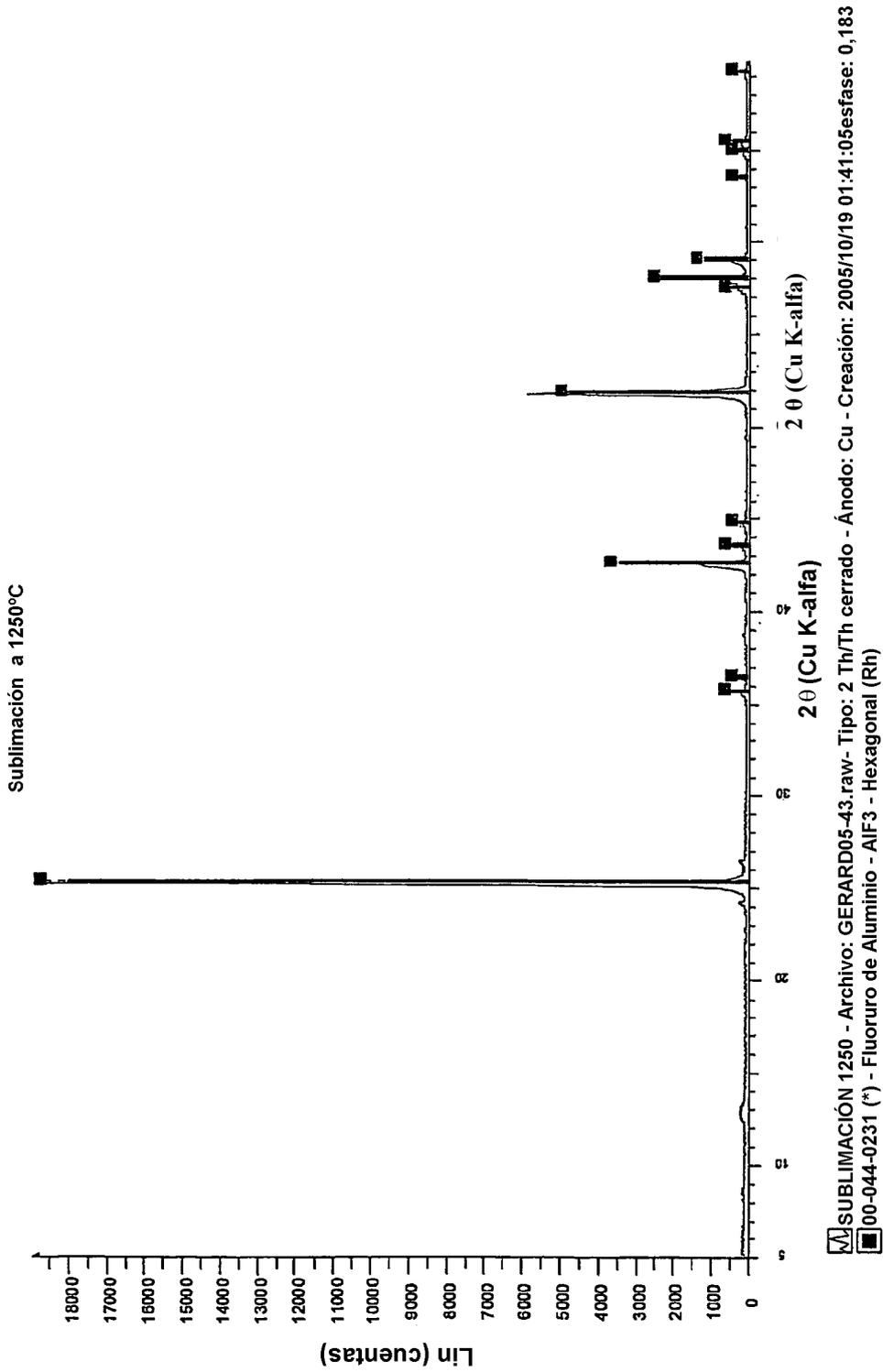


FIGURA 9

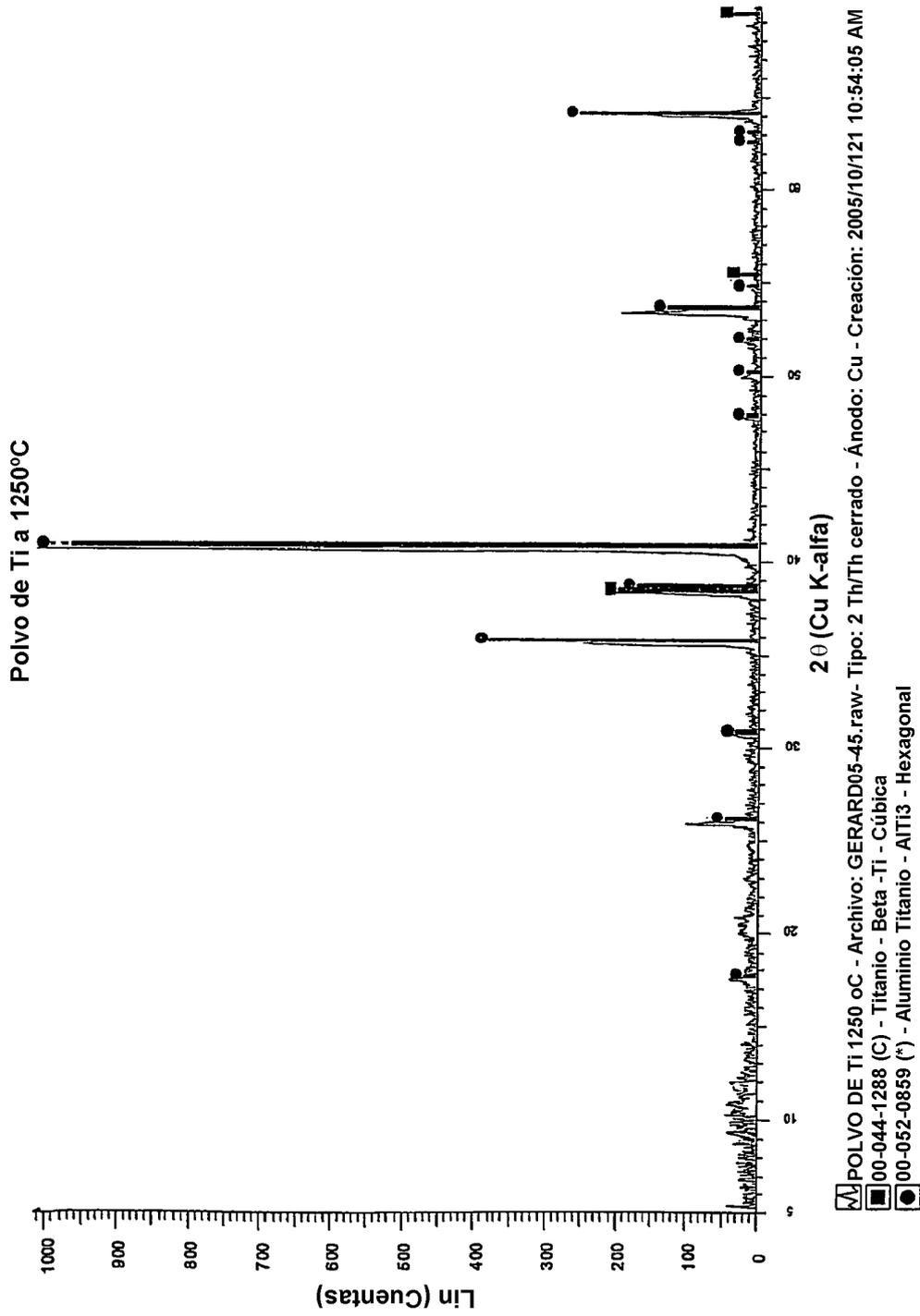


FIGURA 10

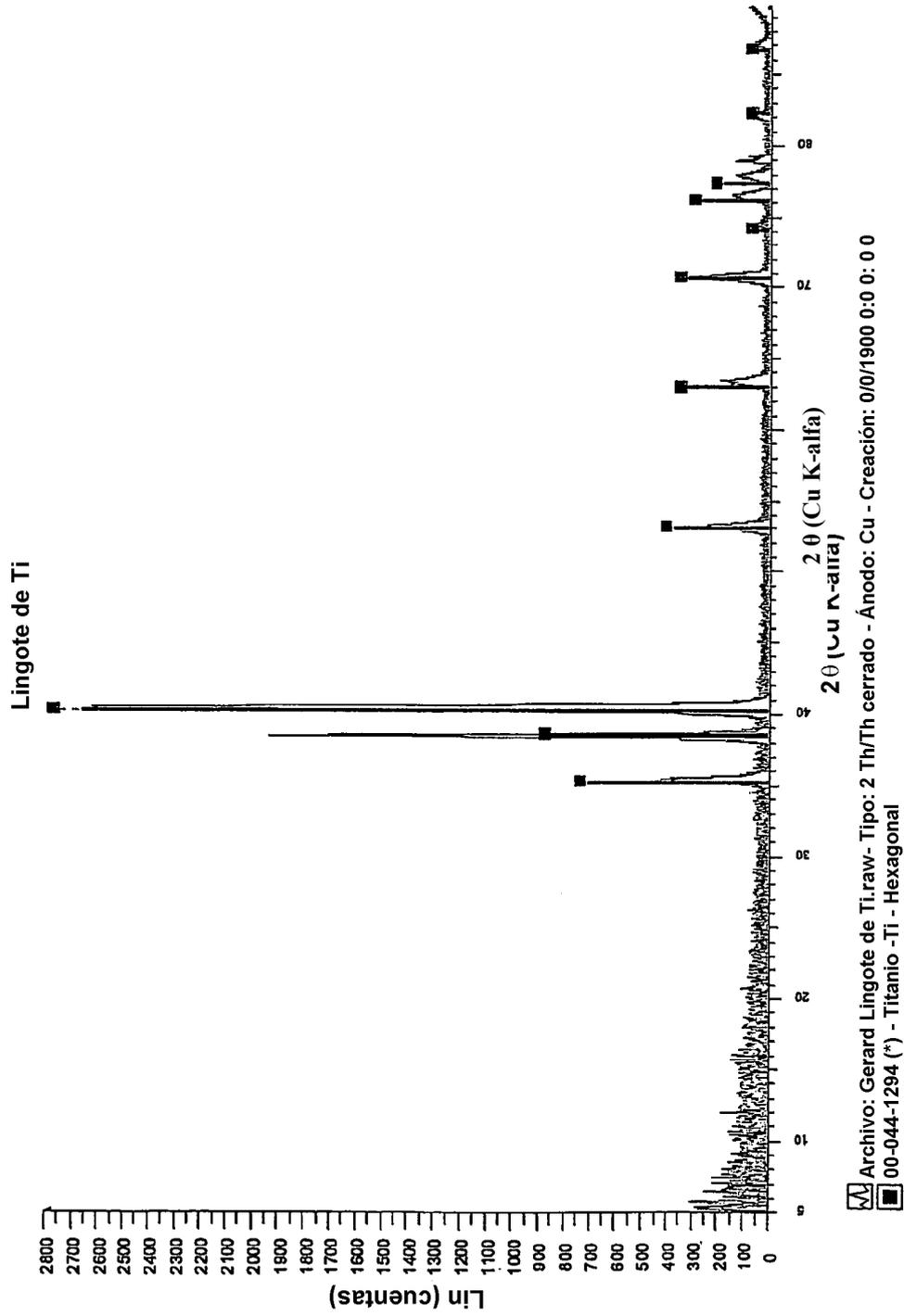


FIGURA 11

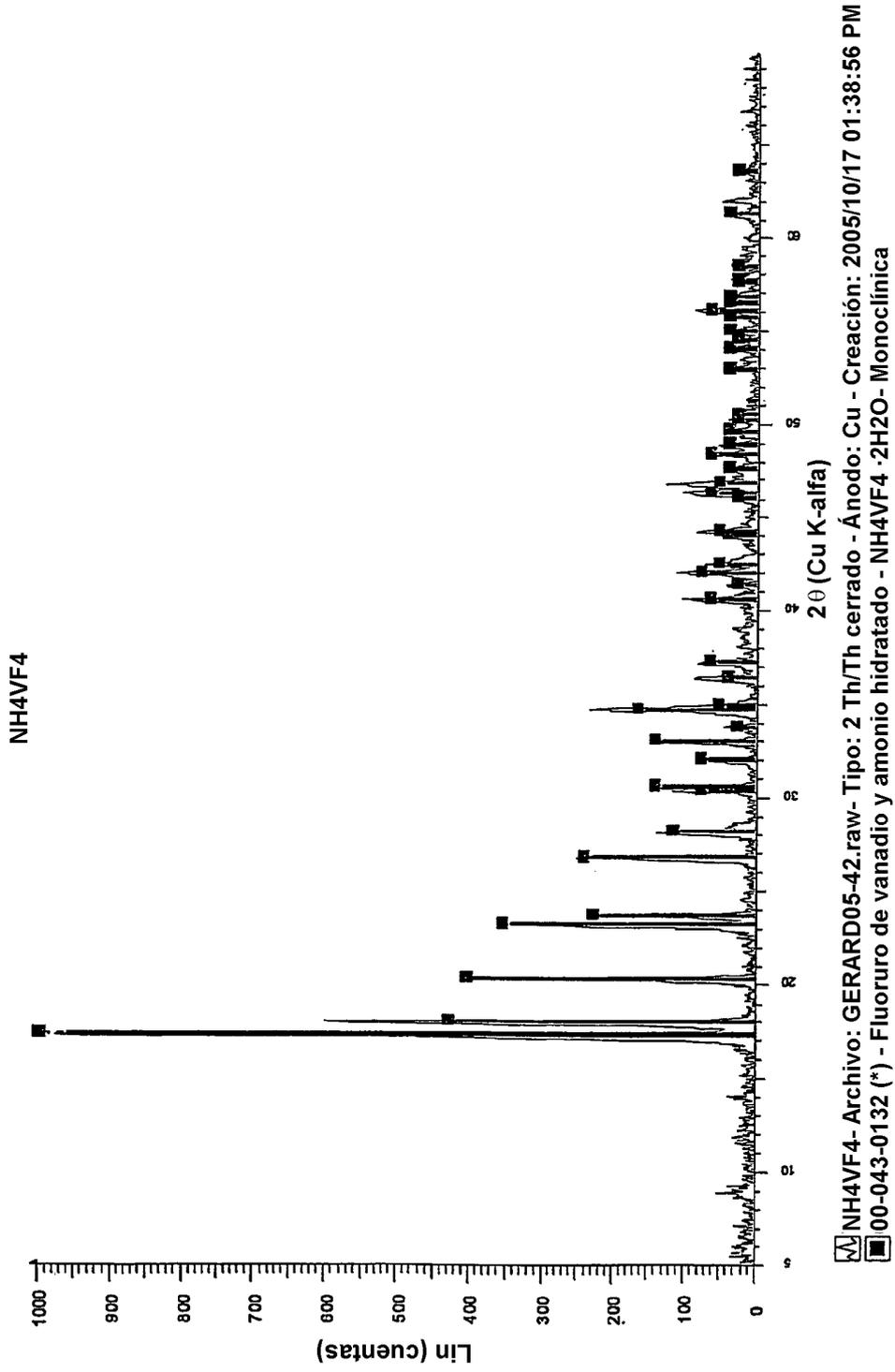


FIGURA 13

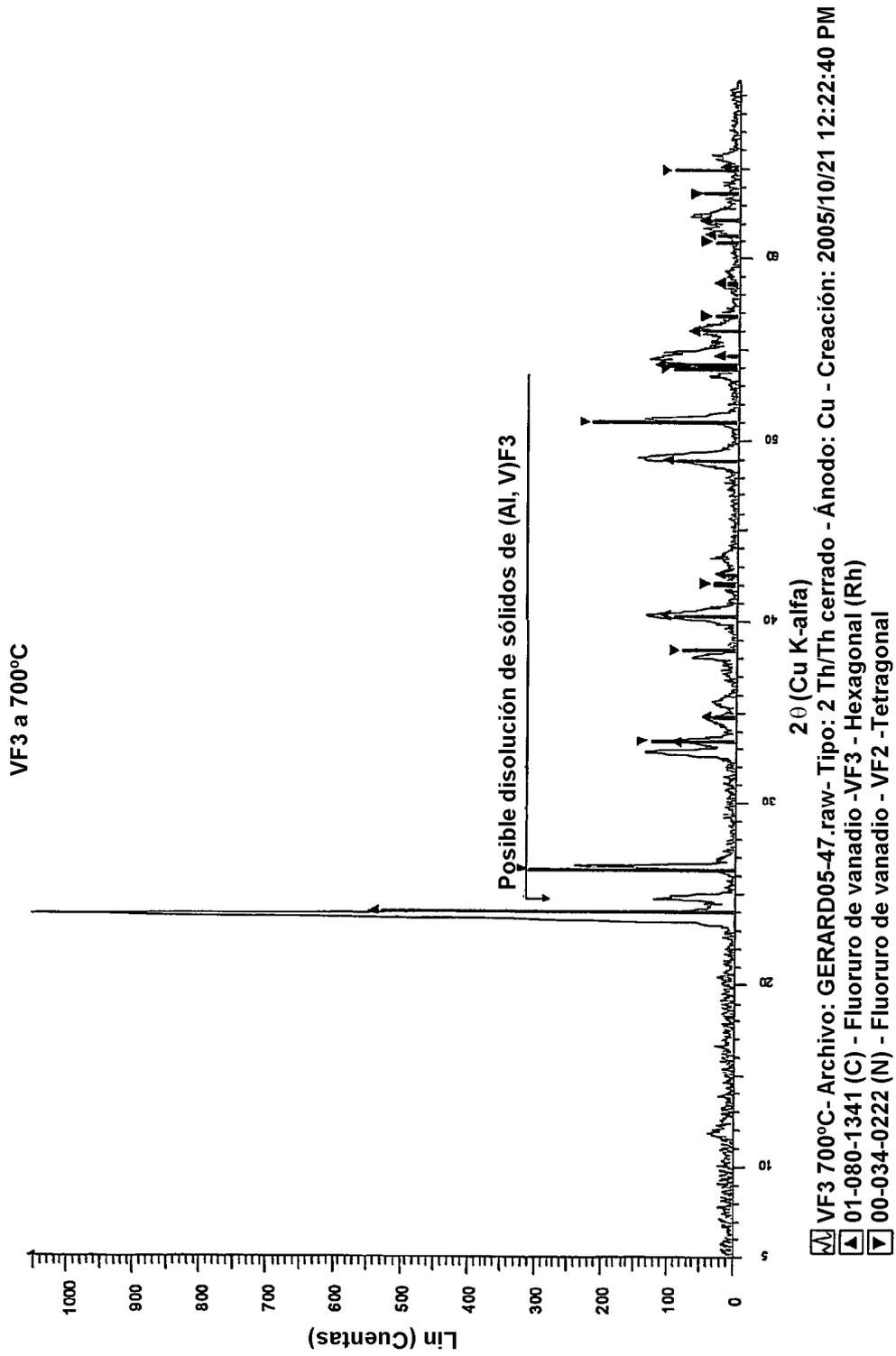


FIGURA 14

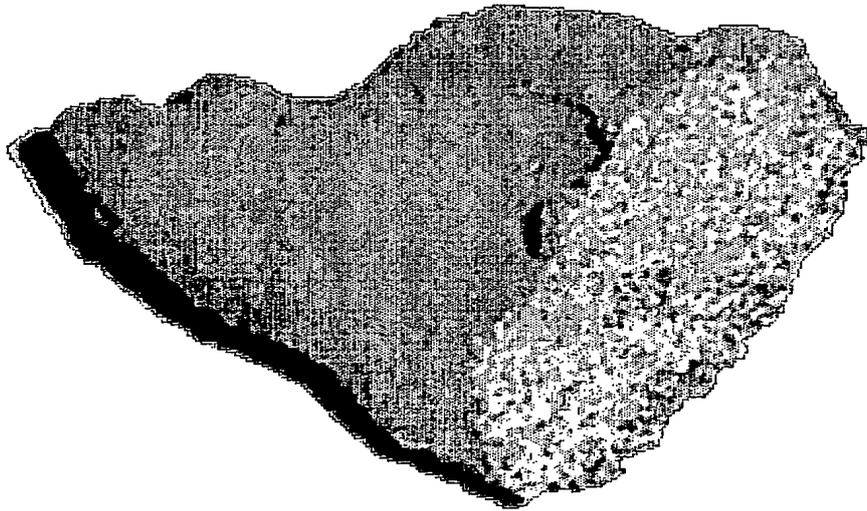


FIGURA 15

Titanio de alta pureza: precipitado de cloruro de amonio, reducción de sodio

Diagrama de flujo 2

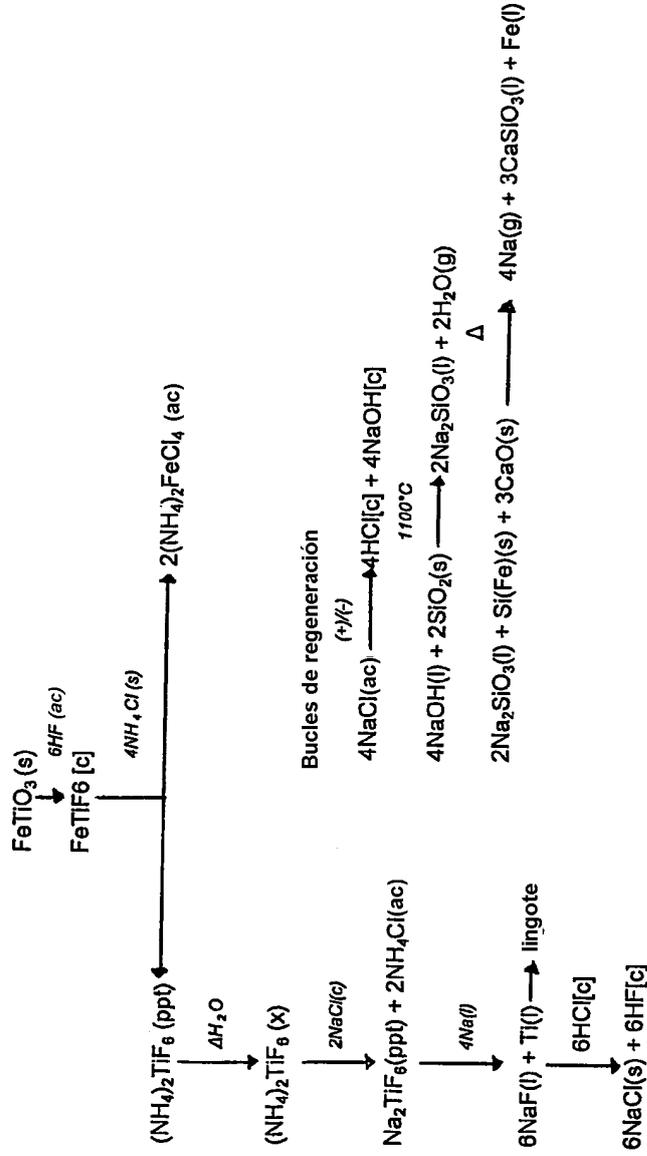


FIGURA 16

Titanio de calidad 4 (contenido de Fe): precipitado de sulfato de sodio, reducción de magnesio

Diagrama de flujo 3

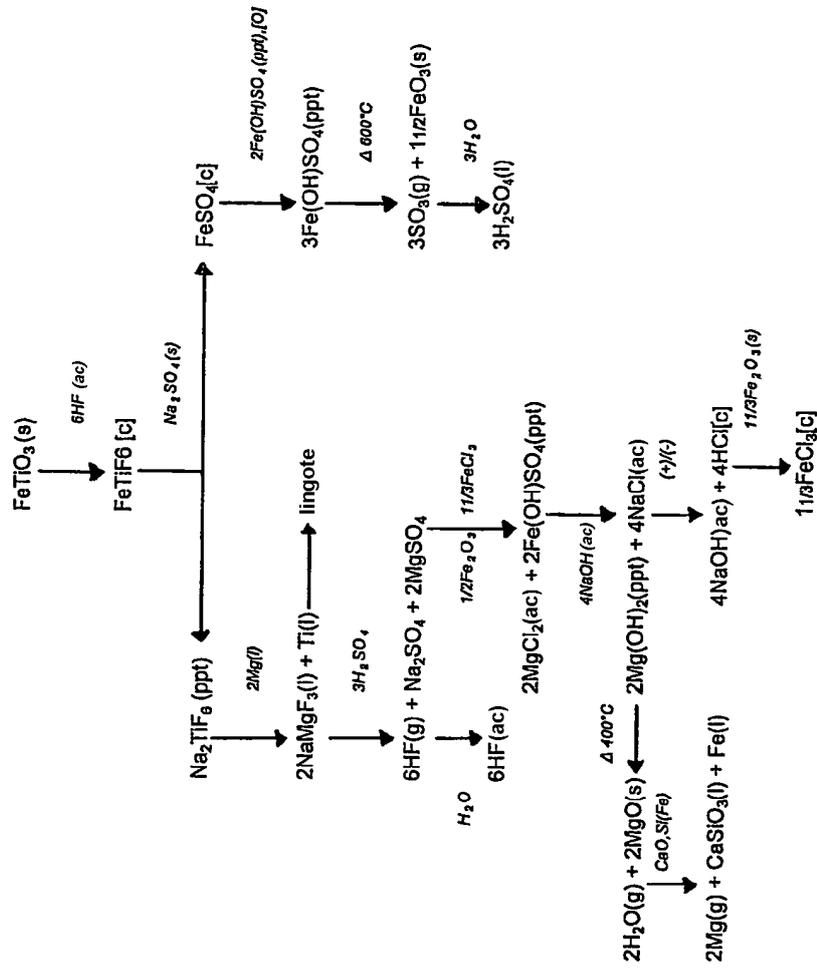


FIGURA 17