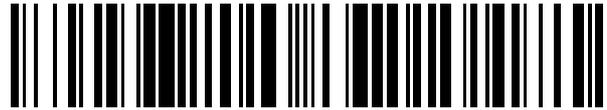


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 639**

51 Int. Cl.:

C22B 34/12 (2006.01)

C25C 3/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2010 E 10803614 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015 EP 2462251**

54 Título: **Tratamiento de menas de titanio**

30 Prioridad:

06.08.2009 GB 0913736

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.03.2016

73 Titular/es:

**CHINUKA LIMITED (100.0%)
27 Mortimer Street
London W1T 3BL, GB**

72 Inventor/es:

**FRAY, DEREK J. y
JIAO, SHUQIANG**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 562 639 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

Tratamiento de menas de titanio

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se refiere un método de producción de titanio, particularmente pero no exclusivamente a partir de una mena que comprende óxido de titanio y al menos un 1,0 % en peso de impurezas incluyendo óxido de calcio y óxido de hierro.

10

Estado de la técnica

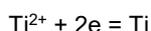
El titanio es un metal con propiedades excelentes pero sus aplicaciones están restringidas debido al alto coste de su extracción y procesamiento. El uso de los Procesos de Kroll o Hunter requiere tetracloruro de titanio de alta pureza que se reduce con magnesio (Proceso de Kroll) [W.J. Kroll, Trans. Electrochem. Soc., 78 (1940) 35-57] o sodio (Proceso de Hunter) [M.A. Hunter, J. Am. Chem. Soc., 32 (1910) 330-336]. El tetracloruro de titanio de alta pureza se produce mediante carbocloración de dióxido de titanio impuro y como todos los óxidos clorados, las impurezas se retiran mediante destilación selectiva de los cloruros. La otra forma de preparar dióxido de titanio de alta pureza, habitualmente para la industria de pigmentos, es la ruta del sulfato donde el dióxido de titanio impuro se disuelve en ácido sulfúrico y el hierro, que es la impureza principal, precipita como óxido de hierro. Sin embargo, existen diversas fuentes de óxido de titanio que contienen impurezas o son demasiado finas y hacen las rutas convencionales poco prácticas. Por ejemplo, las metas de titanio que contienen cantidades significativas de óxido de calcio forman cloruro de calcio en el proceso de carbocloración, que se funde por debajo de la temperatura del reactor de lecho fluido. Esta fase líquida defluidiza el lecho. El tamaño de partícula de algunos otros cuerpos de mena es demasiado fino para permanecer en un lecho fluido y simplemente se arrastra. El uso de la ruta del ácido sulfúrico da como resultado la formación de sulfato de calcio estable cuando las menas que contienen óxido de calcio se lixivian. Sería ventajoso que estos materiales se pudieran convertir de forma sencilla en titanio de alta pureza.

Como se ha mencionado anteriormente, existen dos métodos comerciales, Kroll y Hunter, para la producción de titanio usando cloruro de titanio de alta pureza, produciéndose la gran mayoría mediante el Proceso de Kroll. Con el fin de reducir el coste de la producción de titanio, se han investigado otros métodos, partiendo habitualmente de óxido de alta pureza. En los experimentos a escala de laboratorio y de planta piloto, el dióxido de titanio se ha reducido usando calcio disuelto en cloruro de calcio (Proceso OS) [R.O. Suzuki en "Ti-2003 science and technology". Eds G. Lutjering y J. Albrecht, (2004, Wiley-VCH, Weinheim) 245-252.] o electroquímicamente por electrododesoxidación en cloruro de calcio fundido (Proceso FFC Cambridge) [G.Z. Chen, D.J. Fray y T.W. Farthing, Nature 407 (2000) 361-364]. En el último proceso, el cátodo se hace de óxido de titanio en un baño de cloruro de calcio y se observa que la reacción catódica no es la deposición de calcio desde el fundido, sino la ionización del oxígeno del dióxido de titanio, que se difunde al ánodo y se descarga. En estos dos procesos, las menas que contienen óxido de calcio se pueden tratar ya que el óxido de calcio simplemente se disolvería en la sal. Sin embargo, no habría ninguna retirada selectiva de los demás elementos y el producto final sería un reflejo de las impurezas del material de alimentación original. Otros procesos, tal como el Proceso de Armstrong - 'Summary of emerging titanium cost reductions', EHK Technologies, informe preparado por el Departamento de Energía de Estados Unidos y el Laboratorio Nacional de Oak Ridge, subcontrato 4000023694 (2003), que es un derivado del Proceso de Hunter, requieren todos tetracloruro de titanio de alta pureza como materia prima.

Otro proceso de interés, es el patentado por Wainer en los años 1950 [documento de Patente US 2.722.509], que describe un proceso donde se mezclaban íntimamente cantidades equimolares de carburo de titanio químicamente puro finamente dividido y monóxido de titanio químicamente puro finamente dividido y se calentaban en atmósfera de argón para formar un ánodo de TiC.TiO, una solución sólida mutua de carburo de titanio y monóxido de titanio en la que la proporción molar del carburo con respecto al monóxido no excede de 1. Se usa un fundido de una sal de cloruro de un elemento electropositivo como electrolito y cuando se aplica una tensión, se producen las reacciones anódicas del siguiente tipo:



Los iones de titanio se disuelven en el electrolito, y se reducen en el cátodo:



60 Withers y colaboradores también han investigado procesos térmicos y electroquímicos para la producción de titanio, véanse los documentos de Patente WO 2005/019501 y WO 2007/097823. El proceso implica formar un material compuesto de óxido de titanio-carbono por mezcla de óxido de titanio con una fuente de carbono y calentamiento en ausencia de aire a una temperatura suficiente para reducir la valencia más cuatro del titanio en el TiO₂ a una valencia inferior y formar un electrodo compuesto de subóxido de titanio/carbono. En el proceso de formación del electrodo compuesto de subóxido de titanio/carbono, se reduce cualquier óxido de hierro a hierro y se retira por lixiviado o complejación del hierro en una solución acuosa a temperatura ambiente. El documento de Patente WO

65

2005/019501 sugiere que mediante la incorporación de otros óxidos en el ánodo, es posible reducir estos otros óxidos al mismo tiempo, y depositar los cationes simultáneamente en el cátodo para producir una aleación que refleja la composición del ánodo original. En el mismo documento, se describe un método de producción de titanio de alta pureza que usa las mismas condiciones que los experimentos previos. Estos dos resultados son totalmente inconsistentes.

El documento de Patente US 2009/152507 A1 desvela procesos para preparar ánodos adecuados para su uso en la producción de metales de titanio. Durante la combustión de un cuerpo verde, las partículas de carbono ayudan a la reducción del óxido de titanio a un oxocarburo que se pueden procesar electroquímicamente en titanio metálico.

El artículo "Titanium production from oxycarbide anodes" de Kjos O S *et al.*, ECS Transactions, Electrochemical Society, US, vol. 16, n.º 49, 1 de enero de 2008, páginas 229-237, desvela un proceso para la obtención de titanio por electrólisis de un ánodo de oxocarburo de titanio.

El presente solicitante ha buscado proporcionar un método de refinado de titanio a partir de una mena que comprende dióxido de titanio y niveles relativamente elevados (por ejemplo, al menos un 1,0 % en peso) de impurezas que incluyen óxido de calcio y óxido de hierro.

Objeto de la invención

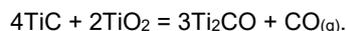
De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método de producción de titanio, que comprende: proporcionar un óxido de titanio en la forma de una mena o concentrado de mena que tiene un nivel de impurezas de al menos un 1,0 % en peso, que incluye al menos un 0,1 % en peso de óxido de calcio y/o al menos un 0,1 % en peso de óxido de hierro; hacer reaccionar el óxido de titanio para formar un oxocarburo de titanio; electrolizar el oxocarburo de titanio en un electrolito, con el oxocarburo de titanio configurado como un ánodo; y recuperar un titanio metálico refinado a partir de un cátodo en el electrolito, teniendo el titanio metálico refinado un nivel de impurezas de menos de un 0,5 % en peso.

El presente solicitante ha descubierto sorprendentemente que mediante la electrólisis del oxocarburo de titanio, se deposita en el cátodo titanio metálico con una pureza relativamente alta en comparación con los niveles de impurezas en el óxido de titanio. El titanio metálico refinado tiene un nivel de impurezas de menos de un 0,5 % en peso, es decir, es al menos un 99,5 % puro en peso, y puede incluso ser al menos un 99,8 % puro en peso. El presente solicitante ha descubierto que las impurezas presentes inicialmente en el óxido de titanio, que se podría esperar que se depositen en el cátodo con el titanio, quedan retenidas en el electrolito.

El óxido de titanio tiene impurezas que incluyen óxidos de hierro y/o calcio y también pueden comprender impurezas seleccionadas entre el grupo que consiste en óxidos de silicio, aluminio, cromo y vanadio. La presencia de tales impurezas interfiere en la extracción del titanio usando técnicas convencionales, particularmente si los óxidos de calcio y/o hierro están presentes en cantidades significativas. Por ejemplo, la presencia de más de aproximadamente un 0,15 % en peso - 0,2 % en peso de óxido de calcio puede impedir el procesamiento en un reactor de lecho fluido debido a la fusión del cloruro de calcio resultante de una etapa temprana de carbocloración. En consecuencia, una mena que contiene dióxido de titanio y niveles considerables de óxido de calcio y óxido de hierro tiene un valor considerablemente menor que otras menas sin nada más que niveles mínimos o traza de óxido de calcio y/o óxido de hierro.

El óxido de titanio puede tener un nivel de impurezas de al menos un 2,0 % en peso, quizá incluso al menos un 2,5 % en peso. El óxido de titanio puede incluir al menos un 0,5 % en peso de óxido de calcio. Además, o alternativamente, el óxido de titanio pueden incluir al menos un 0,5 % en peso de óxido de hierro, y quizá incluso al menos un 5 % en peso de óxido de hierro. El titanio metálico refinado puede incluir un nivel inferior de calcio y/o hierro que el óxido de titanio.

El óxido de titanio puede comprender básicamente dióxido de titanio. Por ejemplo, el óxido de titanio puede comprender al menos un 90 % en peso de dióxido de titanio, y posiblemente incluso al menos un 95 % en peso de dióxido de titanio. El oxocarburo de titanio se puede formar por reacción de óxido de titanio con carburo de titanio en cantidades relativas para formar una solución sólida de Ti-C-O. Por ejemplo, se pueden mezclar polvos del óxido de titanio y el carburo de titanio y sinterizar para formar la solución sólida de Ti-C-O. Si el óxido de titanio comprende básicamente dióxido de titanio, se puede mezclar con carburo de titanio en cantidades relativas para conseguir una reacción estequiométrica dada por



El electrolito puede ser una sal fundida, y puede comprender un cloruro de un metal alcalino o alcalinotérreo. La sal fundida se puede seleccionar entre el grupo que consiste en cloruro de litio, cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro de magnesio y mezclas de los mismos. La sal fundida puede comprender un eutéctico de cloruro sódico-cloruro potásico o un eutéctico de cloruro de litio-cloruro sódico-cloruro potásico. Alternativamente, la sal fundida puede ser cloruro de magnesio. Tal sal ebulle a 1142 °C y se retira por destilación del producto catódico; las otras sales solo se

pueden retirar por disolución en agua lo que causa que el titanio se oxide. La sal fundida puede comprender además cloruro de titanio(II) (TiCl₂) y/o cloruro de titanio(III) (TiCl₃). La presencia de cloruro de titanio (quizá unas pocas unidades por ciento en peso) puede ayudar al transporte de los iones de titanio a través de la sal.

- 5 El método puede comprender además retirar las impurezas del electrolito por tratamiento del electrolito fundido con titanio, por ejemplo a una temperatura de 700 °C.

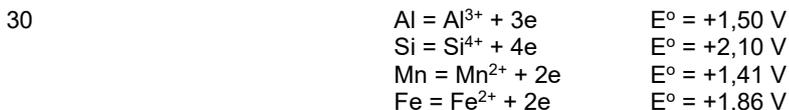
Descripción de las figuras

- 10 A continuación se describirá con detalle una realización de la invención, a modo de ejemplo, y por referencia a las figuras acompañantes, en las que:

- la Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra un método que realiza la presente invención;
 15 la Figura 2 es un patrón de XRD de una solución sólida de Ti-C-O preparada de acuerdo con una etapa de la presente invención;
 la Figura 3 es un diagrama esquemático de una celda de electrorrefinado de acuerdo con otra etapa de la presente invención;
 la Figura 4 muestra los perfiles de potencial durante la disolución anódica de Ti-C-O;
 la Figura 5 muestra espectros de rayos X del titanio metálico refinado recuperado en el cátodo;
 20 las Figuras 6a y 6b son micrografías SEM del titanio metálico refinado recuperado en el cátodo; y
 la Figura 7 muestra el espectro EDS para el titanio metálico refinado recuperado en el cátodo.

Descripción detallada de la invención

- 25 El electrorrefinado en sales fundidas se usa comercialmente para producir aluminio fundido de alta pureza por disolución del aluminio en una aleación de cobre-aluminio. El ánodo se hace de esto y el aluminio, que es el elemento más reactivo, se ioniza en la sal y se deposita en el cátodo permaneciendo las impurezas en el ánodo. Los potenciales de ionización para los elementos puros para un fundido de cloruro con respecto a Na/Na⁺, a 1173 K, son



- 35 El manganeso se debería ionizar en primer lugar seguido de Al, Fe y Si, pero dado que la cantidad de manganeso es habitualmente muy pequeña, el aluminio se ioniza primero.

- Se puede aplicar el mismo principio al refinado de titanio pero, en la presente invención, las reacciones no son el refinado de titanio metálico sino el refinado de metal partiendo de óxidos metálicos. Una composición típica de una
 40 mena se da en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis de un Concentrado de Rutilo comercial habitual

| Elemento | Ensayo % |
|--------------------------------|----------|
| TiO ₂ | 96,5 |
| SiO ₂ | 1,40 |
| Al ₂ O ₃ | 0,26 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,55 |
| MgO | 0,07 |
| CaO | 0,66 |
| Na ₂ O | 0,08 |
| K ₂ O | 0,01 |
| P ₂ O ₅ | < 0,01 |
| MnO | < 0,01 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,31 |
| V ₂ O ₅ | 0,30 |
| LOI | 0,07 |

| Elemento | Ensayo % |
|-------------------------------|----------|
| U ₃ O ₈ | 0,0004 |
| ThO ₂ | < 0,002 |
| As | < 0,001 |
| S | 0,03 |

Si este material se hace reaccionar con C para formar TiC_xO_y y otros oxocarburos, se producirán las reacciones de la Tabla 2 cuando el material se hace anódico.

5

Tabla 2. Potenciales con respecto a Na = Na⁺ + e

| Reacción | Potencial con respecto a Na/Na ⁺ a 1073 K (V) |
|---|--|
| TiO + C = Ti ²⁺ + 2e + CO(g) | 2,85 |
| CaO + C = Ca ²⁺ + 2e + CO(g) | 1,45 |
| FeO + C = Fe ²⁺ + 2e + CO(g) | 1,92 |
| Cr ₂ O ₃ + 3C = 2Cr ²⁺ + 6e + 3CO(g) | 2,47 |
| MgO + C = Mg ²⁺ + 2e + CO(g) | 2,11 |
| SiO ₂ + 2C = Si ⁴⁺ + 4e + 2CO(g) | 2,87 |

El orden de ionización debería ser calcio, hierro, magnesio, cromo, titanio y a continuación silicio, es decir, el calcio se debería retirar en forma de iones de calcio, seguido de Fe en forma de Fe²⁺, etc. Sin embargo, este es para óxidos metálicos puros mientras que en la mena, es probable que los óxidos formen una solución sólida y sus actividades, excepto para TiO, se vean considerablemente reducidas. Una actividad de 2 x 10⁻⁵ alterará el potencial en 0,5 V, de modo que la única conclusión firme es que el calcio se ioniza en primer lugar seguido de los demás elementos. Una vez en el electrolito, los potenciales de deposición se deberían dar por la Tabla 3 y el orden de deposición sería cromo, hierro, titanio, magnesio y, finalmente, calcio.

10

15

Tabla 3. Potenciales con respecto a Na = Na⁺ + e

| Reacción | Potencial con respecto a Na ⁺ + e = Na (V) |
|----------------------------|---|
| Cr ²⁺ + 2e = Cr | 2,07 |
| Mg ²⁺ + 2e = Mg | 0,83 |
| Ti ²⁺ + 2e = Ti | 1,68 |
| Fe ²⁺ + 2e = Fe | 1,99 |
| Ca ²⁺ + 2e = Ca | -0,18 |

De nuevo, estos potenciales de deposición se verán influidos por las actividades o la concentración de los iones en la sal de modo que si la concentración de las especies es baja, será más difícil depositar la forma metálica que las especies.

20

La conclusión general de estos cálculos es que es muy probable que el calcio, siendo altamente electropositivo, quede retenido en el electrolito. Sorprendentemente, se descubrió que mediante el electrorrefinado del oxocarburo, preparado a partir de una mena con la composición dada en la Tabla 1, se depositó en el cátodo titanio con un contenido muy bajo de impurezas de los demás elementos.

25

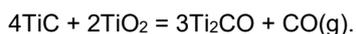
Ejemplo

En la Figura 1 se ilustra un método extendido de producción de titanio a partir de una mena (tal como la mena cuya composición se da en la Tabla 1). Habiendo proporcionado la mena en la etapa 10, se forma un oxocarburo de titanio en la etapa 12. El oxocarburo de titanio se electroliza en la etapa 14, y se recupera titanio metálico refinado en el cátodo en la etapa 16.

30

El oxocarburo se preparó (etapa 12) por mezcla de una mena de la composición mostrada en la Tabla 1 de acuerdo con la estequiometría dada por la reacción:

35



Los polvos se presionaron en microgránulos de 2 mm de diámetro y 2 mm de espesor usando una presión uniaxial de 2,65 t.cm⁻². Los microgránulos se sinterizaron en un horno de vacío a 1373 K con un vacío de 10⁻² Torr. Los microgránulos, después de la sinterización, se ennegrecieron homogéneamente y el patrón de difracción de rayos X (Figura 2) muestra que el microgránulo estaba constituido por la solución sólida de Ti-C-O.

En la Figura 3 se muestra un esquema de la celda de electrorrefinado. El oxycarburo de titanio (Ti-C-O) se configura como el ánodo y se electroliza en un electrolito (etapa 14). Los electrolitos que se usaron fueron eutéctico de NaCl-KCl o eutéctico de LiCl-NaCl-KCl, que contenían cierta cantidad de TiCl₂ y TiCl₃. Se llevó a cabo una serie de electrólisis galvanostáticas en un intervalo de densidad de corriente de 50 a 100 mA cm⁻². A partir de la Figura 4, se puede observar que el potencial es básicamente constante pero aumenta el potencial de descomposición del volumen salino cuando el ánodo se ha consumido y el alambre de plomo actuó como ánodo.

Las eficacias de corriente del ánodo y el cátodo se calcularon suponiendo que la valencia del ion de titanio en la solución era 2,5. Se supuso que tuvieron lugar las siguientes reacciones electroquímicas durante el electrorrefinado:

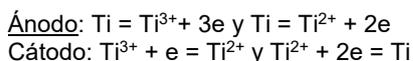


Tabla 3. *Eficacias de corriente de ánodo y cátodo con la suposición de que el electrolito contiene una mezcla 50/50 de Ti³⁺/Ti²⁺.

| Secuencia del experimento | Temperatura (°C) | Tensión de la celda (V) | Remanente en el ánodo (%) | Eficacia de corriente del ánodo (vs Ti ^{2,5+})* | Eficacia de corriente del cátodo (vs Ti ^{2,5+})* |
|---------------------------|------------------|-------------------------|---------------------------|---|--|
| 1 | 570 | 1,6 | 2,1 | 88,3 | 38,6 |
| 2 | 570 | 1,8 | 3,2 | 82,6 | 42,1 |
| 3 | 620 | 1,6 | - | 94,2 | 50,6 |
| 4 | 620 | 1,8 | 1,7 | 87,6 | 39,5 |
| 5 | 670 | 1,6 | 3,4 | 80,5 | 44,3 |
| 6 | 670 | 1,8 | 3,8 | 81,8 | 47,6 |

A partir de la Tabla 3, es evidente que la mayoría del titanio y cierta parte de las impurezas se disolvieron en la sal. Sin embargo, la alta concentración de Ti³⁺ disminuyó la eficacia de corriente en el cátodo.

Se recogió el metal depositado en el cátodo durante la electrólisis (etapa 16). Tal metal se rompió físicamente y se lavó y la Figura 5 muestra el espectro de rayos X, la Figura 6, la microestructura, y la Figura 7, el espectro EDS. Esto muestra concluyentemente que se depositó titanio relativamente puro en el cátodo.

Las impurezas del producto catódico se analizaron mediante plasma acoplado inductivamente. El producto electrorrefinado que se ha descrito anteriormente se preparó a partir del concentrado de mena, presentado en la Tabla 1. Se puede observar (véase la Tabla 4), en comparación con su composición en el concentrado de mena, que los elementos metálicos principales se han reducido hasta un nivel muy bajo (por lo general en aproximadamente un orden de magnitud o más) excepto el hierro. La composición relativamente elevada de hierro en el producto catódico se podría deber en parte a que se usó una barra de acero como cátodo, que contaminó el producto catódico cuando se retira físicamente del electrodo.

Tabla 4: composición de las impurezas en los productos inicial y final.

| Muestra | Al(%) | Ca(%) | Cr(%) | Fe(%) | Si(%) |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|---------|
| Concentrado | 0,232 | 0,782 | 0,350 | 0,660 | 1,540 |
| Producto electrorrefinado | 0,032 | 0,079 | 0,029 | 0,130 | < 0,001 |

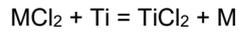
Como se puede observar, hubo una reducción en un número considerable de elementos de modo que la calidad del titanio aumentó de un 96,44 % (en el concentrado) hasta un 99,73 %, lo que es un aumento considerable.

Se usó una Unidad de Plasma Acoplado por Inducción (ICP) para analizar las impurezas en la sal fundida después de los experimentos. La celda contenía 260 g del electrolito de NaCl-KCl y, para cada electrólisis, se usaron aproximadamente 0,326 g de ánodo de Ti-C-O y la electrólisis se llevó a cabo con una tensión de celda de 0,6 V. Después de la electrólisis, se tomó 1 g de sal del volumen del electrolito y se disolvió en agua de alta pureza. La concentración de las impurezas se analizó mediante ICP y los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: composición de las impurezas en la sal después de la electrólisis (se usó el electrolito cuatro veces)

| Muestra | Al(ppm) | Ca(%) | Cr(%) | Fe(%) | Si(%) |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Blanco | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Después de la 1ª electrólisis | 0,00176 | 0,33831 | 0,00558 | 0,00104 | -- |
| Después de la 2ª electrólisis | 0,00122 | 0,76268 | 0,03040 | 0,00098 | 0,04148 |
| Después de la 3ª electrólisis | 0,00166 | 1,38767 | 0,03570 | -- | 0,05111 |
| Después de la 4ª electrólisis | 0,00219 | 1,62361 | 0,03753 | 0,00407 | 0,05483 |

5 Se puede observar que la mayoría de las impurezas se disolvieron anódicamente en la sal fundida donde permanecieron. En general, la cantidad de impurezas aumenta con el uso del electrolito pero el aumento no es uniforme. Esto se puede deber a la heterogeneidad de la composición de los microgránulos. Los elementos Ca, Cr, Fe y Si se acumularon como iones en la sal mientras que el Al se pierde del fundido en forma de cloruro de aluminio que tiene una presión de vapor muy elevada. El calcio tiene un potencial de deposición demasiado elevado para depositarse mientras que el titanio se deposita y para los demás elementos se puede suponer que las concentraciones muy bajas conducen a bajos gradientes de concentración y por lo tanto a una baja transferencia de masa en el fundido. Cr, Fe y Si se podrían retirar por tratamiento del fundido con titanio donde se produciría la siguiente reacción:



15 donde M es Cr, Fe o Si o una parte del electrolito se retira y se descarta.

El tratamiento del electrolito con titanio a 700 °C retira muchas de las impurezas reduciéndolas a niveles muy bajos, tales como un 0,003 % en peso de Cr, un 4×10^{-6} % en peso de Fe, y un 6×10^{-9} % en peso de Si.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de titanio, que comprende:
 - 5 proporcionar (10) un óxido de titanio en la forma de una mena o un concentrado de mena que tiene un nivel de impurezas de al menos un 1,0 % en peso, incluyendo al menos un 0,1 % en peso de óxido de calcio y/o al menos un 0,1 % en peso de óxido de hierro; hacer reaccionar (12) el óxido de titanio para formar un oxicarbonuro de titanio; y
 - 10 electrolizar (14) el oxicarbonuro de titanio en un electrolito, con el oxicarbonuro de titanio configurado como un ánodo; y
 - recuperar (16) un titanio metálico refinado de un cátodo en el electrolito, teniendo el titanio metálico refinado un nivel de impurezas de menos de un 0,5 % en peso.
- 15 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el titanio metálico refinado es al menos un 99,8 % puro en peso.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el óxido de titanio tiene un nivel de impurezas de al menos un 2,0 % en peso.
- 20 4. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el óxido de titanio comprende impurezas seleccionadas entre el grupo que consiste en óxidos de silicio, aluminio, hierro, calcio, cromo, y vanadio.
5. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el óxido de titanio incluye al menos un 0,5 % en peso de óxido de calcio y/o al menos un 0,5 % en peso de óxido de hierro.
- 25 6. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el óxido de titanio comprende básicamente dióxido de titanio.
- 30 7. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el oxicarbonuro de titanio se forma por reacción del óxido de titanio con carburo de titanio.
8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7 cuando es dependiente de la reivindicación 6, en el que el carburo de titanio se hace reaccionar con dióxido de titanio de acuerdo con la estequiometría dada por: $4TiC + 2TiO_2 = 3Ti_2CO + CO$ (g).
- 35 9. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el electrolito es una sal fundida.
- 40 10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la sal fundida comprende un cloruro de un metal alcalino o alcalinotérreo.
11. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la sal fundida se selecciona entre el grupo que consiste en cloruro de litio, cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro de magnesio y cualquier mezcla de los mismos.
- 45 12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la sal fundida es una de un eutéctico de cloruro sódico-cloruro potásico y un eutéctico de cloruro de litio-cloruro sódico-cloruro potásico.

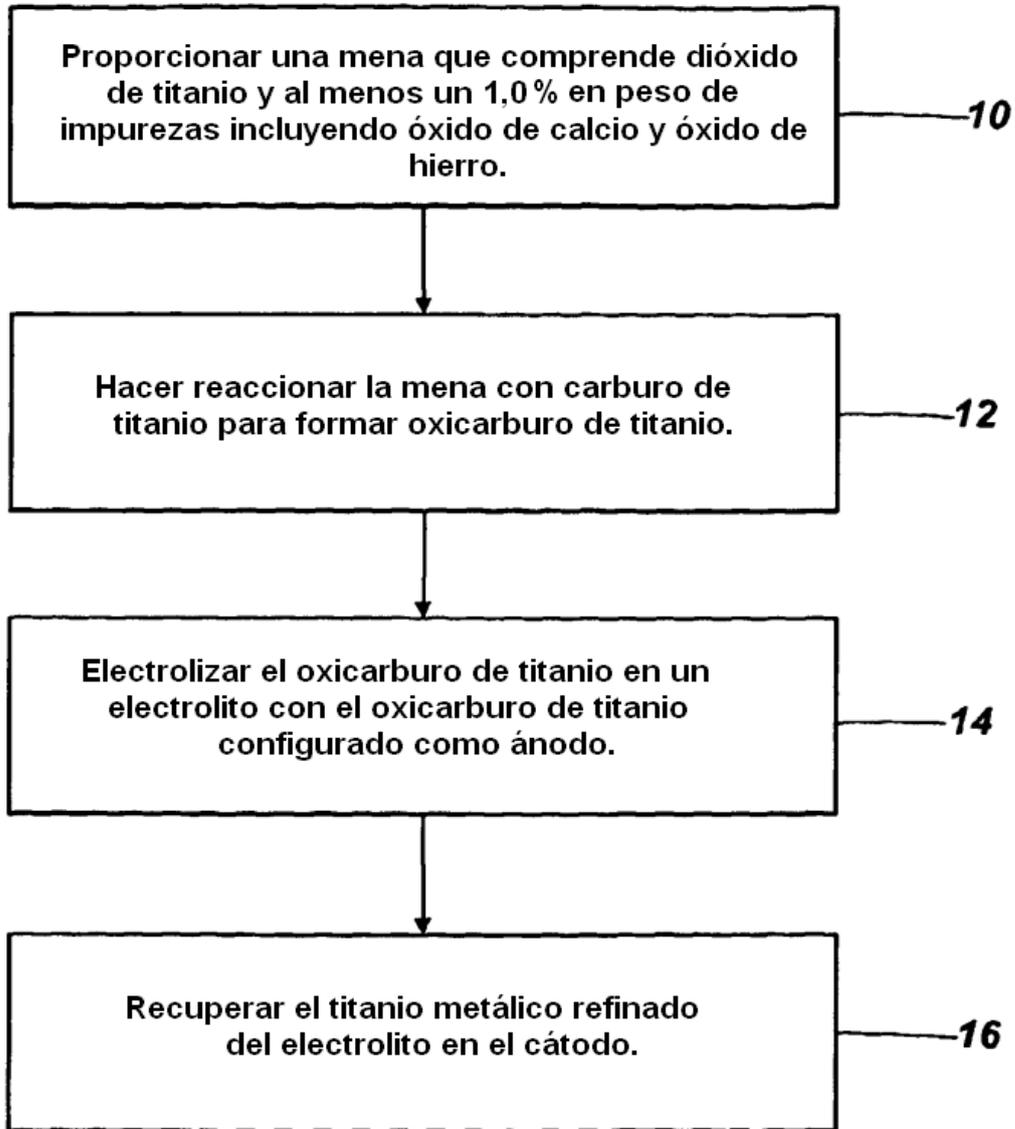


Fig. 1

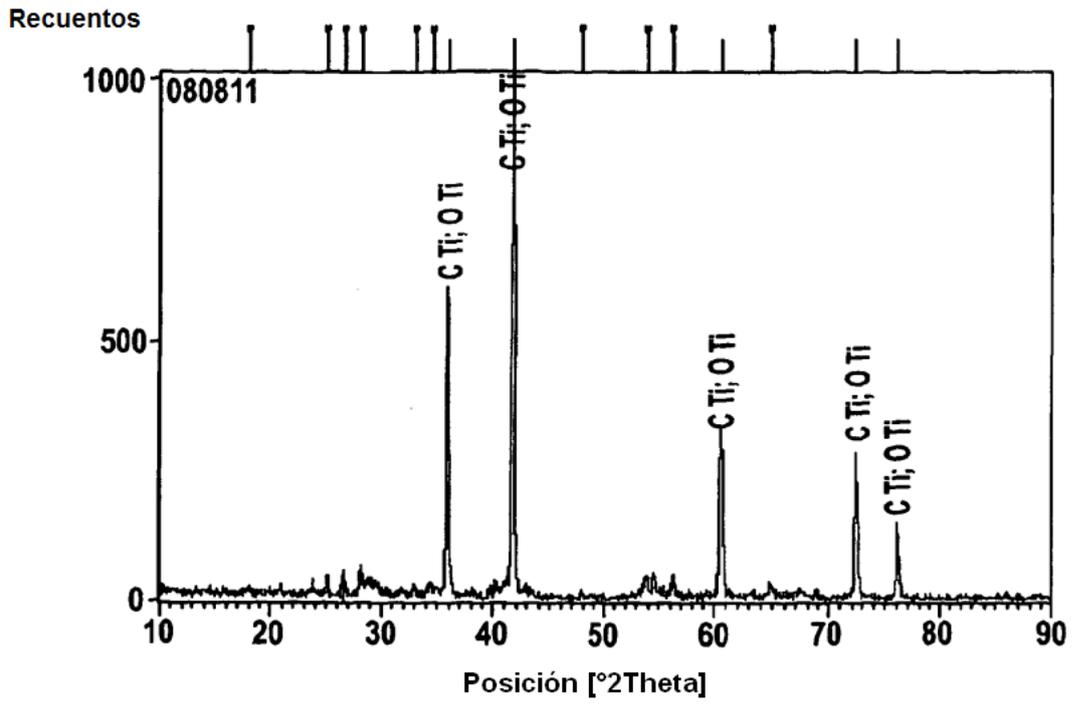


Fig. 2

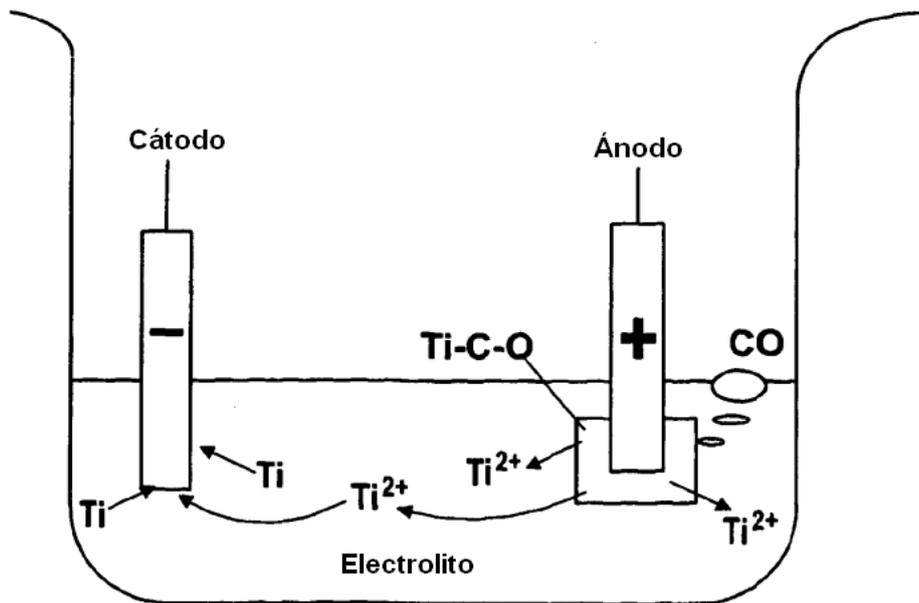


Fig. 3

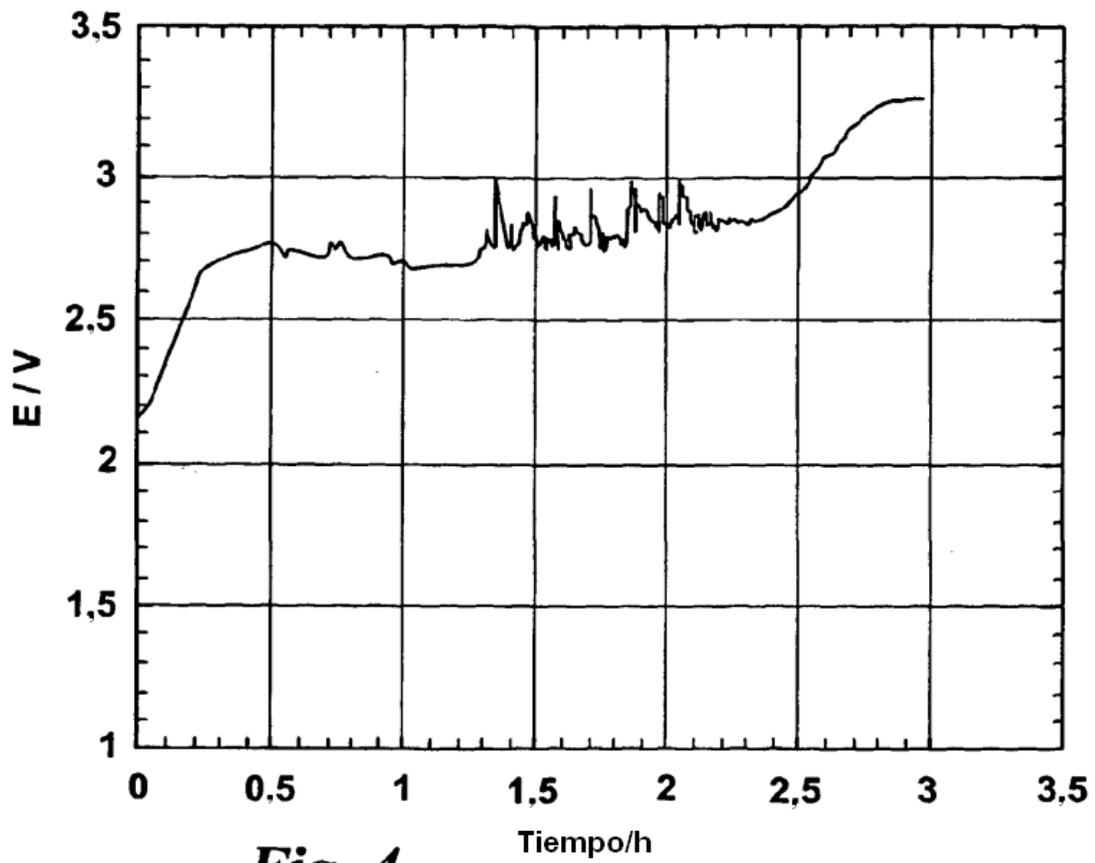


Fig. 4

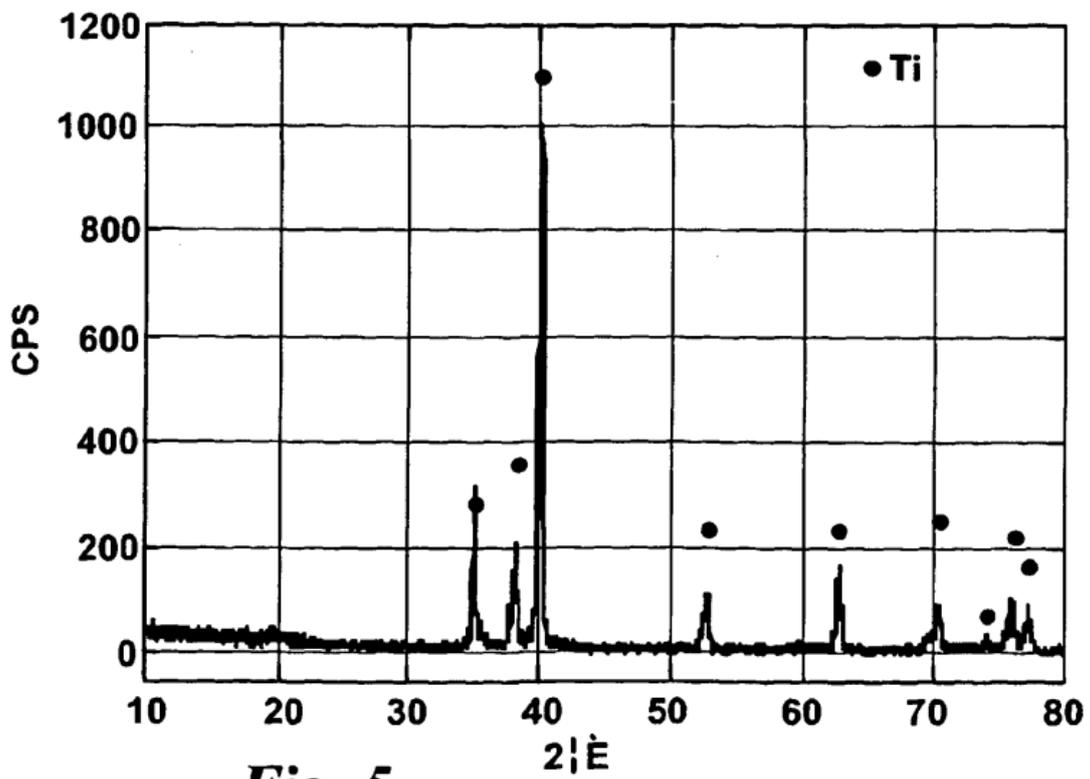


Fig. 5

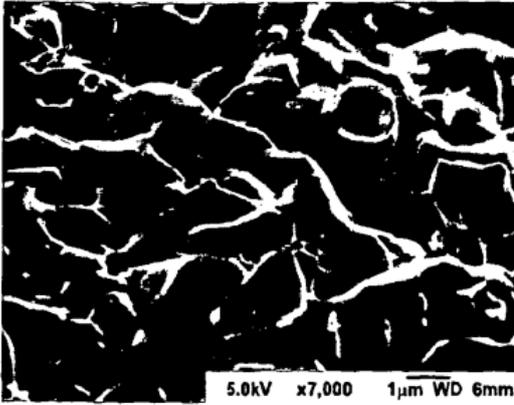


Fig. 6a

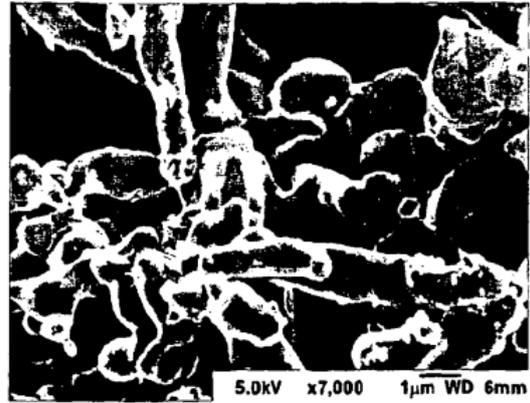
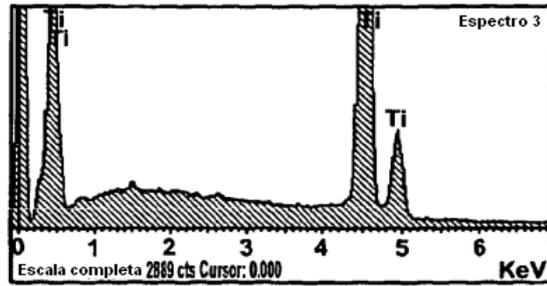
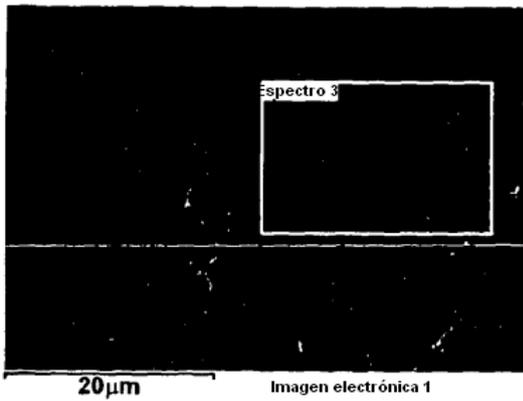


Fig. 6b



| Elemento | Peso % | Atómico % |
|----------|--------|-----------|
| Ti K | 100,00 | 100,00 |
| Totales | 100,00 | |

Fig. 7