

**DISOLUCIÓN DE LA ILMENITA (FeTiO_3) PROVENIENTE DE ARENAS
NEGRAS, INDUCIDA POR MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA.**

DENIS NATALIA GUTIÉRREZ PÉREZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2004**

**DISOLUCIÓN DE LA ILMENITA (FeTiO_3) PROVENIENTE DE ARENAS
NEGRAS, INDUCIDA POR MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA.**

DENIS NATALIA GUTIÉRREZ PÉREZ

**Trabajo de grado presentado como requisito
Parcial para optar el título de Ingeniero Metalúrgico**

Director

GUSTAVO NEIRA ARENAS

Ingeniero Metalúrgico. Magister. Ph.D

Codirector

IVÁN URIBE PÉREZ

Ingeniero Metalúrgico. Magister

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2004

DEDICATORIA

A Dios por ser mi guía y apoyo constante en todos los momentos de mi vida, por ser mi fortaleza y mi inspiración.

A mis padres, María Edilia y Humberto por hacer de mí todo lo que soy, y por brindarme su amor, cariño y apoyo incondicional día tras día.

A Miguel Ángel por ser mi compañero fiel durante todo el camino, por demostrarme su amor y comprensión, y por compartir sus sueños siempre estando junto a mí.

A Keeper, que siempre lo voy a recordar.

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus agradecimientos a:

La Universidad Industrial de Santander por brindarme la oportunidad de formarme en todos los aspectos.

La Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales y a todos sus docentes por permitir mi desarrollo profesional e integral.

Al Profesor Gustavo Neira Arenas por su apoyo invaluable e incondicional y por su colaboración y dirección en este proyecto de grado.

Al Profesor Iván Uribe por confiar en mí para el desarrollo de este proyecto y por ser siempre parte activa de él.

A Daniel Garavito, Javier Gaitán, Ambrosio Carrillo y Mario Navarrete por la colaboración prestada para el desarrollo de esta investigación.

A mis amigos y compañeros por estar a mi lado en los momentos mas importantes y también en los mas difíciles.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS TEORICOS	5
1.1. MINERALES DE TITANIO	5
1.1.1. Ilmenita	5
1.1.2. Dióxido de titanio	7
1.2. LA METALURGIA EXTRACTIVA DEL TITANIO PRESENTE EN AENAS DE PLAYA	9
1.2.1. Extracción	9
1.2.2. Concentración de las arenas	9
1.2.3. Obtención de TiO_2 a partir de ilmenita	13
1.2.3.1. Proceso Cloruro	14
1.2.3.2. Proceso Sulfato	15
1.2.3.3. Proceso ilmenita-cloruro	16
1.2.3.4 Fundición con carbón en horno eléctrico	17
1.3. CARACTERÍSTICAS CINÉTICAS DE LA DISOLUCIÓN DE LA ILMENITA	19
1.4. INFLUENCIA DE LA MOLIENDA MECÁNICA SOBRE LA REACTIVIDAD QUÍMICA DEL MINERAL	21
1.4.1. Mecanismo de aleado y reactividad química	22

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	24
2.1. PLAN DE TRABAJO	24
2.2. MATERIA PRIMA	25
2.3. EQUIPOS UTILIZADOS	28
2.3.1. Molienda Reactiva	28
2.3.2. Lixiviación	30
2.4. ENSAYO ANALÍTICO PARA DETERMINACIÓN DE Fe y Ti	33
2.5. CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	33
2.6. ANÁLISIS POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	35
3. RESULTADOS	36
3.1. MOLIENDA MECÁNICA	36
3.2. LIXIVIACIÓN	38
3.2.1. Lixiviación en autoclave a $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$	38
3.2.2 Lixiviación en vaso de precipitados a $60 \pm 5^{\circ}\text{C}$	42
3.3. ANÁLISIS CINÉTICO	53
3.4. COMPROBACIÓN DE Ti EN SOLUCION	55
3.4.1. Comprobación de Fe en solución	55
3.5. INSPECCION VISUAL DE LOS EFECTOS DE LA MOLIENDA MECÁNICA	55
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	64
4.1. MOLIENDA MECÁNICA	64
4.2. LIXIVIACIÓN	65

CONCLUSIONES	68
RECOMENDACIONES	70
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
BIBLIOGRAFÍA	73
ANEXO A	77
ANEXO B	89
ANEXO C	96

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla No. 1: Características principales de la ilmenita	6
Tabla No. 2: Características principales del rutilo	8
Tabla No. 3: Listado de los óxidos minerales complejos mas importantes.	10
Tabla No. 4: Tratamientos hidrometalúrgicos disponible para algunos de los óxidos minerales complejos mas importantes.	11
Tabla No. 5: Resumen de procesos hidrometalúrgicos actualmente en uso para los óxidos minerales complejos más importantes.	12
Tabla No. 6: Análisis elemental para las 33 muestras de arena negra.	26
Tabla No. 7: Análisis semicuantitativo por DRX para la muestra inicial de arena negra.	27
Tabla No. 8: Resultados para la molienda mecánica de las muestras Molidas por 10, 20, 40 y 100 horas.	36
Tabla No. 9: Resultados para la lixiviación realizada en autoclave para las muestras con diferentes tiempos de molienda.	38
Tabla No. 10: Resultados para la lixiviación realizada en vaso de precipitados para muestras molidas por diferentes tiempos de molienda.	42
Tabla No. 11: Promedio de los valores registrados para las 25 partículas analizadas en el barrido realizado para 5 campos de la muestra original.	58
Tabla No. 11a: Clasificación de partículas de la muestra original según la redondez.	58
Tabla No. 12: Promedio de los valores registrados para las 32 partículas analizadas en el barrido realizado para 5 campos de la	

muestra molida por 10 horas.	59
Tabla No. 12a: Clasificación de partículas de la muestra molida por 10 horas según la redondez.	59
Tabla No. 13: Promedio de los valores registrados para las 31 partículas analizadas en el barrido realizado para 5 campos de la muestra molida por 20 horas.	60
Tabla No. 13a: Clasificación de partículas de la muestra molida por 20 horas según la redondez.	61
Tabla No. 14: Promedio de los valores registrados para las 33 partículas analizadas en el barrido realizado para 5 campos de la muestra molida por 40 horas.	61
Tabla No. 14a: Clasificación de partículas de la muestra molida por 40 horas según la redondez	62
Tabla No. 15: Promedio de los valores registrados para las 24 partículas analizadas en el barrido realizado para 5 campos de la muestra molida por 100 horas.	63
Tabla No. 15a: Clasificación de partículas de la muestra molida por 100 horas según la redondez	63
Tabla No. 16: Análisis semicuantitativo para muestra con 0 horas de molienda	89
Tabla No. 17: Análisis semicuantitativo para muestra con 10 horas de molienda.	89
Tabla No. 18: Análisis semicuantitativo para muestra con 20 horas de molienda.	90
Tabla No. 19: Análisis semicuantitativo para muestra con 40 horas de molienda.	90
Tabla No. 20: Análisis semicuantitativo para muestra con 100 horas de molienda.	90
Tabla No. 21: Análisis semicuantitativo de muestra molida por 0 h y lixiviada por 2 horas en autoclave.	91

Tabla No. 22:	Análisis semicuantitativo de muestra molida por 10 h y lixiviada por 2 horas en autoclave.	91
Tabla No. 23:	Análisis semicuantitativo de muestra molida por 20 h y lixiviada por 2 horas en autoclave.	92
Tabla No. 24:	Análisis semicuantitativo de muestra molida por 40 h y lixiviada por 2 horas en autoclave.	92
Tabla No. 25:	Análisis semicuantitativo de muestra molida por 0 h y lixiviadas en vaso, por 2, 5 y 8 horas.	93
Tabla No. 26:	Análisis semicuantitativo de muestra molida por 10 h y lixiviadas en vaso, por 2, 5 y 8 horas.	93
Tabla No. 27:	Análisis semicuantitativo de muestra molida por 20 h y lixiviadas en vaso, por 2, 5 y 8 horas.	94
Tabla No. 28:	Análisis semicuantitativo de muestra molida por 40 h y lixiviadas en vaso, por 2, 5 y 8 horas.	94
Tabla No. 29:	Análisis semicuantitativo de muestra molida por 100 h y lixiviadas en vaso, por 2, 5 y 8 horas.	95
Tabla No. 30:	Datos curva cinética, Tiempo Lixiviación Vs. $-\ln (1-\alpha)$	96

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura No. 1: Esquema del proceso de producción de TiO_2 por medio del proceso cloruro.	14
Figura No. 2: Esquema para obtención de TiO_2 en horno eléctrico	18
Figura No. 3: Esquema Colisión bola-polvo-bola en el proceso de molienda.	22
Figura No. 4: Esquema utilizado para el desarrollo de la investigación	24
Figura No. 5: Difractograma para la muestra inicial de arena negra.	27
Figura No. 6: Molino Attritor	28
Figura No. 7: Esquema para el ensayo de lixiviación realizada en autoclave.	30
Figura No. 8: Esquema para el ensayo de lixiviación realizada en vaso de precipitados.	32
Figura No. 9: Esquema del proceso realizado sobre la muestra original para determinación de porcentaje de hierro y titanio.	35
Figura No. 10: Difractogramas de las muestras con diferentes tiempos de molienda.	37
Figura No. 11: Perdida de peso vs. tiempo de molienda, para la muestra lixiviada en autoclave.	39
Figura No. 12: Porcentaje de disolución de ilmenita teniendo en cuenta el tiempo de molienda.	40
Figura No. 13: Porcentaje de disolución de Fe teniendo en cuenta el tiempo de molienda.	40
Figura No. 14: Difractogramas de las muestras con diferentes tiempos de molienda y lixiviadas posteriormente en autoclave.	41

Figura No. 15: Perdida de peso total en las muestras que fueron lixiviadas en vaso de precipitado, teniendo en cuenta el tiempo de molienda.	43
Figura No. 16: Porcentaje de disolución de ilmenita en las muestras Lixiviadas en vaso de precipitados por 2, 5 y 8 horas.	44
Figura No. 17: Porcentaje de disolución de Fe en las muestras lixiv. por 2, 5 y 8 horas, teniendo en cuenta el proceso de molienda.	45
Figura No. 18: Muestras molidas por 0, 10, 20, 40 y 100 horas y lixiv. en vaso de precipitados por 2 horas.	45
Figura No. 19: Difractogramas para muestra original, lixiviada por 2, 5 y 8 horas en vaso de precipitados.	47
Figura No. 20: Difractogramas para muestra molida por 10 horas, lixiviada por 2, 5 y 8 horas en vaso de precipitados.	48
Figura No. 21: Difractogramas para muestra molida por 20 horas, lixiviada por 2, 5 y 8 horas en vaso de precipitados.	49
Figura No. 22: Difractogramas para muestra molida por 40 horas, lixiviada por 2, 5 y 8 horas en vaso de precipitados.	50
Figura No. 23: Difractogramas para muestra molida por 100 horas, lixiviada por 2, 5 y 8 horas en vaso de precipitados.	51
Figura No. 24: Porcentaje de disolución de ilmenita para muestras lixiv. en autoclave y vaso de precipitados por 2 horas, teniendo en cuenta el tiempo de molienda.	52
Figura No. 25: Porcentaje de disolución de hierro para las muestras lixiv. en autoclave y vaso de precipitados, teniendo en cuenta el tiempo de molienda.	53
Figura No. 26: $-\ln(1-\alpha)$ Vs. Tiempo de Lixiviación, para las muestras lixiviadas en vaso de precipitados por 2, 5 y 8 horas con diferentes tiempos de molienda.	54

Figura No. 27: Fotografía de la muestra con 0 horas de molienda	56
Figura No. 28: Fotografía de la muestra con 10 horas de molienda	56
Figura No. 29: Fotografía de la muestra con 20 horas de molienda	56
Figura No. 30: Fotografía de la muestra con 40 horas de molienda	57
Figura No. 31: Fotografía de la muestra con 100 horas de molienda	57
Figura No. 32: Difractograma para la muestra con 10 horas de mol.	77
Figura No. 33: Difractograma para la muestra con 20 horas de mol.	78
Figura No. 34: Difractograma para la muestra con 40 horas de mol.	79
Figura No. 35: Difractograma para la muestra con 100 horas de mol.	80
Figura No. 36: Difractograma para la muestra con 0 horas de mol y lixiviada por 2 horas.	81
Figura No. 37: Difractograma para la muestra con 10 horas de mol y lixiviada por 2 horas.	82
Figura No. 38: Difractograma para la muestra con 20 horas de mol y lixiviada por 2 horas.	83
Figura No. 39: Difractograma para la muestra con 40 horas de mol y lixiviada por 2 horas.	84
Figura No. 40: Difractograma para la muestra con 10 horas de mol y lixiviada por 8 horas.	85
Figura No. 41: Difractograma para la muestra con 20 horas de mol y lixiviada por 8 horas.	86
Figura No. 42: Difractograma para la muestra con 40 horas de mol y lixiviada por 8 horas.	87
Figura No. 43: Difractograma para la muestra con 100 horas de mol y lixiviada por 8 horas.	88

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de la molienda de alta energía sobre la disolución de la ilmenita proveniente de arenas negras.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Determinar el efecto de la molienda de alta energía sobre las características iniciales del concentrado de ilmenita.
- ✓ Evaluar el grado de disolución de la ilmenita teniendo en cuenta la influencia del tiempo de molienda (0, 10, 20, 40, 100 horas)

ABSTRACT

TITLE: DISSOLUTION OF ILMENITE (FeTiO_3) COMING OF SANDS DEPOSIT, INDUCED BY HIGH ENERGY BALL MILLING.*

DENIS NATALIA GUTIERREZ PEREZ..**

KEYWORDS: Leaching, Ilmenite, High energy ball milling, black sands.

Samples of concentrated black sands were ball milled for different periods of time (10, 20, 40 and 100 hours) in an Attritor mill, and then were leached in a 50% v/v sulphuric acid solution at 100 ± 5 °C in autoclave and at 60 ± 5 °C in stirred vickers. The residual leaching solids (tailings) were characterized by X-Ray Diffraction, and the leach solutions were analyzed for Fe and Ti by atomic absorption spectrophotometry. Additionally, image analysis were applied to the solids in order to determine their surface area, esphericity and shape factor.

It was proved that the high energy milling of the mineral increases the dissolution of ilmenite and possibly that of other minerals, mainly iron oxides. It was found that, after a milling of ten hours, 86.71 % of ilmenite was dissolved during its leaching in autoclave. This represents an increase in dissolution of 80 % in relation to the non-milled ore. The dissolution in beakers also showed an increase, though not at the same level as the dissolution in autoclave. Milling times higher than 10 hours did not show any progressive increase in dissolution, possibly due to possible transformations of the mineral, and changes of its leaching behaviour.

In relation to physical aspects, imimage analysis showed that on milling, particles are subjected to constant fracturing, rather than size reduction by wearing, and there was evidence that leaching behaviour is closely related to high energy mill balling of the ore.

*Research

** Faculty of Phisic-Chemistrys. Engineering. School of Metallurgycal Engineering and Materials science.

Ph.D. Gustavo Neira Arenas
Physic-Chemistry Engineering.

RESUMEN

TITULO: DISOLUCIÓN DE LA ILMENITA (FeTiO_3), PROVENIENTE DE ARENAS NEGRAS, INDUCIDA POR MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA.*

DENIS NATALIA GUTIÉRREZ PÉREZ.**

PALABRAS CLAVE: Lixiviación, ilmenita, molienda de alta energía, arenas negras.

Muestras de arenas negras concentradas fueron molidas por varios tiempos (10, 20, 40 y 100) en un molino Attritor, y lixiviadas en solución de ácido sulfúrico al 50% a $100\pm 5^\circ\text{C}$ en autoclave y a $60\pm 5^\circ\text{C}$ en vasos de precipitados con agitación. Los sólidos residuales (colas) de lixiviación fueron caracterizadas por difracción de rayos x, y las soluciones de lixiviación fueron analizadas para hierro y titanio mediante espectrofotometría de absorción atómica. Adicionalmente, se aplicó análisis de imágenes a los sólidos antes y después de la molienda para determinar área superficial, redondez y factor de forma.

Mediante los resultados se comprobó que la molienda mecánica de alta energía del mineral aumenta la disolución de ilmenita y posiblemente de otros minerales presentes en el concentrado, principalmente óxidos de hierro. Se encontró que después de una molienda de 10 horas, el 86,71% de ilmenita fue disuelta durante su lixiviación en autoclave, lo cual representa un aumento en su disolución del 80% con relación al mineral sin molienda mecánica. La disolución del mineral en vasos de precipitados también aumentó, pero no al mismo nivel que cuando la lixiviación se llevó a cabo en autoclave. Tiempos de molienda superiores a 10 horas no mostraron un aumento progresivo de la disolución debido probablemente a algunas posibles transformaciones del mineral y a cambios en su comportamiento a la lixiviación.

En el aspecto físico, el análisis de imágenes mostró que durante la molienda las partículas son sometidas más a fracturamiento constante que a reducción de tamaño por fricción, y evidencia una estrecha relación entre la molienda mecánica del mineral y su comportamiento a la lixiviación.

*Investigación

** Facultad de Ingenierías físico-químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de materiales.

INTRODUCCIÓN

El creciente interés en el desarrollo de nuevos materiales ha impulsado también la búsqueda de materias primas minerales que, a través de su explotación y su procesamiento brinden los elementos ó compuestos básicos necesarios para la fabricación de esos materiales. Día a día, los depósitos minerales se han ido agotando y ha sido necesario acudir a fuentes menos inmediatas de los mismos. A medida que se han ido encontrando estos depósitos, se ha visto la necesidad también de desarrollar nuevas técnicas de procesamiento que hagan accesibles los valiosos elementos presentes en estos recursos minerales.

Un ejemplo de estos yacimientos minerales son las denominadas “arenas negras”, mezclas minerales que se presentan comúnmente en zonas costeras y en las áreas aledañas a cauces naturales. Este tipo de arenas presentan a menudo, importantes contenidos de minerales pesados como magnetita, ilmenita, circón, monacita, esfena, thorita y elementos de tierras raras, como: el Neodimio.

En este tipo de depósitos, el titanio principalmente en forma de ilmenita (FeTiO_3), es un elemento de particular importancia económica y de investigación, dadas sus variadas aplicaciones, que incluyen desde usos tecnológicos estructurales, hasta aplicaciones en medicina como bio-material, pasando por importantes funciones como catalizador en la descomposición de agentes contaminantes y componente importante de cerámicos piezoeléctricos.

Aunque en Colombia no se conocen muchos estudios acerca de minerales pesados, se han identificado dos tipos de depósitos¹:

- a) Primarios: los cuales aparecen como concentraciones en playas costeras y llanuras aluviales.

- b) Artificiales: los cuales son generados como subproducto de la minería de oro y platino en diversas regiones del país.

En 1997, se conocieron e identificaron algunas zonas del país, tales como el caribe chocoano; un largo estrecho entre Cartagena y Barranquilla en el océano Atlántico, llamado Puerto Colombia; Magdalena; la Guajira; en largos estrechos de la costa del departamento de Nariño; en el área del bajo Cauca y el Departamento de Meta, en los cuales se encontraron cantidades importantes de minerales pesados, especialmente ilmenita.

Se conoce que en el país y en el mundo existe mercado para algunos de los minerales presentes en los depósitos de minerales pesados y que en Colombia sería muy posible el procesamiento y la utilización de estos recursos, no se han realizado estudios concretos en cuanto a la geología, minería y beneficio de estos¹; Por tal razón, en 1996, Ingeominas realizó un estudio, dirigido a aumentar el conocimiento de estos recursos desde el punto de vista químico y mineralógico, así como, para evaluar en forma preliminar las posibilidades de recuperación de los minerales de interés económico. Con el fin de llevar a cabo esta investigación, se consideraron algunos depósitos, ubicados en lugares geográfica y geológicamente diferentes, con el propósito de establecer sus diferencias y evaluar en forma aproximada las posibilidades de su utilización. Estos depósitos fueron:

- a) Depósitos costeros, de la zona caribe norte (departamentos de atlántico y Bolívar)
- b) Depósito aluvial, en el Departamento de Vaupés.
- c) Depósito aluvial artificial, en Ataco (Tolima).

Esta investigación mostró que los 3 depósitos presentan contenidos importantes de minerales pesados, aunque para su evaluación es necesario tener en cuenta la

extensión del depósito, el contenido de minerales pesados y la posición geográfica del mismo. El depósito costero que presenta los resultados más importantes desde el punto de vista mineralógico es el de Puerto Colombia, que posee siguientes características:

- a) Los principales minerales de interés económico identificados son: magnetita, ilmenita, rutilo, circón, esfena, monazita y thorita.
- b) El grado de liberación de los minerales de interés económico en cuanto a los minerales de ganga es siempre muy bueno, normalmente del 95%.
- c) El contenido promedio de minerales pesados de acuerdo con los análisis de líquidos densos es mayor al 10%.
- d) La magnetita estudiada presenta valores altos de titanio.
- e) La esfena presenta enriquecimiento en minerales de tierras raras.
- f) La thorita identificada muestra con frecuencia valores altos de elementos de tierras raras.
- g) La monacita presenta contenidos importantes de Neodimio.

Tomando como base evaluaciones metalúrgicas realizadas por Ingeominas¹, la ilmenita es uno de los minerales de mayor interés económico en el depósito de minerales pesados de Puerto Colombia, puesto que es una fuente importante de producción de dióxido de titanio. A nivel industrial¹¹, el dióxido de titanio de alta pureza es obtenido a partir de ilmenita usando procesos de lixiviación química. Uno de los procesos utilizados es el llamado proceso del sulfato, en el cual los minerales de la arena son atacados con ácido sulfúrico fuerte a 160-180°C por varias horas, para producir una solución sulfatada de titanio que es después hidrolizada y precipitada para obtener un pigmento de TiO_2 y un material sólido residual que contiene en su mayor parte cristales de sulfato ferroso hidratado. Este proceso presenta una baja disolución de ilmenita y además, el proceso de lixiviación química requiere altas temperaturas y una gran cantidad de ácido concentrado, creando así serios problemas ambientales.

Teniendo en cuenta la importancia que representa para el país el aprovechamiento integral de sus recursos minerales, y el interés mundial que reviste la obtención de titanio, se ha planteado, este proyecto que busca explorar un tratamiento alternativo de la ilmenita presente en las arenas negras de Puerto Colombia (Atlántico). El tratamiento alternativo aplicado al mineral se denomina “molienda de alta energía”, con el propósito de aumentar la reactividad química del sólido antes de realizar la lixiviación en ácido sulfúrico del mineral de titanio. Fundamentalmente, el aumento de la reactividad química de sólidos esta asociado con el incremento del área superficial del mineral, la disminución del tamaño de las partículas, y la inducción de defectos en la estructura cristalina mediante un tratamiento mecánico.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1. MINERALES DE TITANIO: Los minerales que contienen titanio están ampliamente distribuidos en muchas partes del mundo². Los dos minerales principales de titanio son el rutilo (TiO_2) y la ilmenita (FeTiO_3).

1.1.1. ILMENITA FeTiO_3

Composición y estructura³: La ilmenita está compuesta principalmente de: 36,8%Fe, 31,6%Ti, y 31,6%O, para obtener la fórmula estequiométrica FeTiO_3 . La formula puede expresarse en una forma mas real como $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{TiO}_3$ con sustitución limitada de Mg y Mn. La ilmenita puede contener cantidades limitadas de Fe_2O_3 (menos del 6% en peso) a temperaturas ordinarias. Es soluble en ácido sulfúrico. El Fe y el Ti se disponen alternando las capas Fe-O y Ti-O.

Yacimiento: La ilmenita aparece en capas y masas lenticulares, en gneiss y otras rocas metamórficas cristalinas. Se halla frecuentemente en filones o grandes masas como un producto de segregación magmática, asociada con la magnetita. También se encuentra como mineral accesorio en las rocas ígneas. Es uno de los constituyentes de las arenas negras, asociada a la magnetita, rutilo, circón y monazita. Se halla en grandes cantidades en Kragero y otros lugares de Noruega; en Finlandia; en forma de cristales en Miask, en las montañas Ilmen, URSS. Se explota en cantidades considerables de las arenas de las playas, principalmente en Australia, India, Brasil. En los Estados Unidos se encuentra en Washington, Connecticut; en Orange Country, New York y en muchos depósitos de magnetita de la región de Adirondack, especialmente en Tahawus, condado de Essex, donde se extrae activamente. En Colombia han sido identificadas diferentes zonas del país con tenores importantes de minerales pesados, pero no se han adelantado estudios de exploración y aprovechamiento específicos en este campo.

Entre las principales regiones, se encuentran: Acandí (caribe chocoano), un largo estrecho entre Cartagena y Barranquilla, Magdalena, Guajira, Nariño, bajo Cauca, Meta, línea costera de Choco. Las características principales de la ilmenita son:

	
Fórmula química	$\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$
Clase	Óxidos
Grupo	de la hematite
Etimología	El nombre deriva del de las montañas " <i>Ilmen</i> " en Rusia, uno de sus principales yacimientos.
Cristalografía	Hexagonal
Grupo espacial	R3. $a = 5.09 \text{ \AA}$, $c = 14.06 \text{ \AA}$, $g = 120^\circ$; $Z = 6$
PROPIEDADES FÍSICAS	
Color	Negro
Raya	Negra rojiza
Brillo	Metálico a submetálico
Dureza	De 5.5 a 6
Densidad	4.7 g/cm^3
Óptica	Opaco. Gris con pleocroismo de gris rosado a pardo rojizo. Anisotropismo marcado
Otras	A veces presenta magnetismo. Por sus condiciones de formación constituye un termómetro geológico

Tabla No. 1 Características principales de la ilmenita¹²

Empleo: Es la mayor fuente de titanio. La producción mundial de ilmenita es aproximadamente de 3 millones de toneladas. Se emplea principalmente para la obtención de dióxido de titanio, que se usa cada vez mas como pigmento en pintura, reemplazando viejos colores, especialmente compuestos de plomo. Actualmente se están llevando a cabo numerosas investigaciones para emplear el titanio como material en estructuras. Debido al elevado valor de la relación resistencia:peso, el titanio ha demostrado ser un material muy adecuado para la construcción de armazones y motores de aviación y naves especiales. La ilmenita no puede emplearse como mena de hierro, debido a su difícil fusibilidad, pero la ilmenita y la magnetita, así como la ilmenita y la hematites, se separan de forma que tanto el titanio como el hierro pueden ser recuperados independientemente.

1.1.2. DIÓXIDO DE TITANIO TiO_2 (RUTILO)

Composición³: Contiene 60% de titanio y 40% de oxígeno, con algo de hierro bivalente, niobio, y tántalo. Infusible e insoluble. La Anatasa y la Brookita son sus polimorfos.

Yacimientos: El rutilo se halla en granitos, pegmatitas graníticas, gneis, esquistos micáceos, calizas metamórficas y dolomita. Como mineral accesorio, en las rocas o en los filones de cuarzo. Con frecuencia, como cristales delgados en cuarzos y micas. Se encuentra en considerables cantidades en las arenas negras asociada a ilmenita, magnetita, circón y monacita.

Localidades europeas importantes son: Kragero, Noruega; Yrieix, cerca de Limoges, Francia; en Suiza y en el Tirol. El rutilo de las minas de las zonas costeras del norte de Nueva Gales del Sur y del sur de Queenslandia, han convertido a Australia en la mayor nación productora de este mineral. En los Estados Unidos se localizan depósitos de cristales en las montañas Graves, condado de Lincoln, Georgia. También se ha encontrado rutilo en el condado de Alexander, Carolina del Norte, y en Magnet Cove, Arkansas; ha sido beneficiado

en Amherst y Nelson, Virginia, y en cantidades comerciales de las arenas negras del nordeste de Florida. En España, en Horcajuelo, Somosierra, Hiendelancina.

Las características principales del rutilo son:

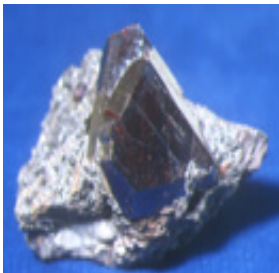
	
Fórmula química	TiO ₂
Clase	Óxidos
Grupo	del rutilo
Etimología	Derivada del término latino “ <i>rutilus</i> ” que significa rojo.
Cristalografía	Tetragonal 4/m2/m2/m
Grupo espacial	P4 ₂ /mmn. a = 4.59 Å, c = 2.96 Å; Z = 2
PROPIEDADES FÍSICAS	
Color	De rojizo a negro castaño
Raya	Rojo castaño
Brillo	De adamantino a submetálico
Dureza	6 a 6.5
Densidad	4.2 a 5.6 g/cm ³
Óptica	Rojo en luz transmitida, pleocroico y fuerte birrefringencia. A veces biáxico.

Tabla No.2 Características principales del TiO₂¹²

Empleo: Mena de titanio, y también empleado en revestimientos de varillas de soldadura. Parte del titanio que se obtiene del rutilo se emplea en aleaciones; en electrodos de arcos voltaicos; para dar color amarillo a la porcelana y a los dientes postizos. El rutilo es usado como un pigmento en la comida, cerámicos, papel y en la industria de pinturas. El rutilo se utiliza también como metal especial en industria aeronáutica.

1.2. LA METALURGIA EXTRACTIVA DEL TITANIO PRESENTE EN ARENAS DE PLAYA

1.2.1. EXTRACCIÓN⁴

El primer paso en el tratamiento de minerales de titanio es la concentración, precedido por trituración y pulverización si es necesario. Cuando se usan arenas de playa, los pasos de la preparación se simplifican enormemente.

Existen varios métodos para el tratamiento de los concentrados, dependiendo de si la finalidad es la producción de óxido de titanio puro para pigmentos o la producción de titanio metálico. En ciertos procesos para producción de metal, un óxido puro es obtenido antes de la reducción.

1.2.2. CONCENTRACIÓN DE LAS ARENAS

Varios métodos y combinaciones de métodos son usados para la concentración de mineral de titanio. La concentración magnética es comúnmente utilizada para remover la magnetita, y los métodos gravimétricos son usados para la separación de los minerales de titanio de la sílice y los silicatos.

En algunos casos, la magnetita y la ilmenita están asociadas tan estrechamente que se necesita una pulverización muy fina para separarlos. En tales casos, la separación por métodos magnéticos o gravimétricos es difícil, y es utilizada una

flotación con mucho éxito. La concentración electrostática también es utilizada en algunos casos.

Cuando la ilmenita esta asociada con la magnetita, la concentración tiene dos objetivos: uno es la producción de un concentrado de ilmenita de alta calidad y el otro es producir una magnetita lo suficientemente baja en titanio para ser vendida como un mineral de hierro.

En el procesamiento de estas arenas con minerales pesados se utilizan los separadores de espiral⁵. Este equipo separador usa las diferencias en densidad del material sumergido en un medio líquido, generalmente agua, para concentrar los minerales pesados por gravedad. Características tales como baja eficiencia unitaria y baja capacidad han dejado a este tipo de separación en húmedo en el pasado, a menos que las operaciones se realicen en bancos de espirales conectados en serie

La ilmenita es un óxido complejo; los óxidos complejos (Tabla No. 3), son aquellos que están conformados por dos o más óxidos metálicos formando un compuesto diferente.

ESPECIE MINERAL	COMPOSICIÓN	COMBINACIÓN DE ÓXIDOS SIMPLES
Cromita	FeCr_2O_4	$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$
Ilmenita	FeTiO_3	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$
Columbita	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$
Tantalita	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6$	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$
Pirocloro	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{NaF}$	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaF}$
Scheelita	CaWO_4	$\text{CaO} \cdot \text{WO}_3$
Powellita	$\text{Ca}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$	$\text{CaO} \cdot (\text{Mo}, \text{W})\text{O}_3$
wolframita	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{WO}_3$

Tabla No. 3. Listado de los óxidos minerales complejos más importantes.⁷

Algunos de esos óxidos se pueden considerar valiosos mientras otros no lo son. Los óxidos considerados valiosos son los de titanio (Ti), niobio (Nb), tantalio (Ta), cromo (Cr), tungsteno (W) y, a veces, el del hierro (Fe); mientras que los menos valiosos son los de manganeso (Mn), calcio (Ca) y bario (Ba)⁷.

En la tabla No. 4 se muestran los distintos tratamientos para la disolución completa o parcial de estos óxidos. Por ejemplo algunos óxidos complejos como la ilmenita, el pirocloro, la wolframita y la scheelita, pueden transformarse en óxidos puros en una sola etapa por tratamiento con ácido clorhídrico a alta presión y temperatura, en un autoclave. La disolución seguida de hidrólisis, resulta en la precipitación de un óxido comercialmente valioso⁷.

MÉTODO		MATERIA PRIMA	REACTIVO	PROCESO
Disolución completa		Ilmenita	H ₂ SO ₄ concentrado	Cocimiento
		Escorias de titanio		
		Cromita	HF (en exceso) concentrado	Digestión en un reactor cerrado con condensador para el reflujo
		Columbita		
		Tantalita		
		Pirocloro		
Lixiviación parcial	En ácido para disolver el óxido alcalino	Ilmenita	HCl concentrado	Lixiviación a presión
		Pirocloro		
		Wolframita		
		Scheelita		
	En medio alcalino para disolver el óxido ácido	Wolframita	NaOH	Lixiviación a presión
		scheelita	Na ₂ CO ₃	

Tabla No. 4. Tratamientos hidrometalúrgicos disponibles para algunos de los óxidos minerales complejos mas importantes.⁷

En la tabla No. 5, se muestran los procesos actualmente usados para el tratamiento de estos óxidos minerales complejos, junto con su aplicabilidad⁷.

MINERAL	OXIDO COMPLEJO	AGENTE LIXIVIANTE	COMENTARIOS Y OBSERVACIONES
Ilmenita	FeTiO_3	H_2SO_4 concentrado	No es muy usado para la producción de pigmentos de TiO_2 a causa de la polución que producen el FeSO_4 residual y el H_2SO_4
		HCl concentrado	Producción de rutilo sintético como partida para la preparación de TiCl_4 . Regeneración de HCl por oxihidrólisis de FeCl_2
	Escorias de titanio	H_2SO_4 concentrado	Ampliamente usado para la producción de pigmentos de TiO_2 pero sufre del problema de tener que descartar el ácido diluido residual.
Cromita	FeCr_2O_3	H_2SO_4 40%	Disolución completa. Cristalización de alumbres y producción de Cr metálico por electrolisis.
Columbita	$(\text{Fe,Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$	HF concentrado	Disolución completa debido a la formación de fluoruros complejos solubles: H_2NbF_7 y H_2TaF_7 .
Tantalita	$(\text{Fe,Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6$		
Pirocloro	$(\text{Fe,Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{NaF}$		
Wolframita	$(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$	HCl concentrado	Lixiviación parcial: producción de un residuo de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
		NaOH concentrado	Lixiviación parcial

Tabla No. 5. Resumen de los procesos hidrometalúrgicos actualmente en uso para los óxidos minerales complejos más importantes.⁷

1.2.3. OBTENCIÓN DE TiO_2 A PARTIR DE ILMENITA

El pigmento de dióxido de titanio es producido por medio de los siguientes procesos:¹³

- a) Proceso cloruro, usando Cl_2 .
- b) Proceso sulfato, usando H_2SO_4 .
- c) Proceso cloruro-ilmenita
- d) Otro proceso que involucra escoria titanífera (70-85% TiO_2), es el realizado en horno eléctrico por fundición de ilmenita con carbón.

El proceso sulfato, es utilizado actualmente solo en 2 plantas en Estados Unidos, en este proceso se involucra la digestión del mineral de ilmenita o escoria rica en TiO_2 con ácido sulfúrico para producir una torta, la cual es purificada y calcinada para producir pigmentos de TiO_2 . El proceso del sulfato genera desechos de ácido sulfúrico de casi 2 veces el peso del producto, por lo cual es necesario un tratamiento para neutralizarlos antes de eliminar los desechos.

El proceso más comúnmente usado es el proceso cloruro, donde el rutilo, rutilo sintético o ilmenita de alta pureza es tratado con cloro para formar tetracloruro de titanio, el cual es purificado y oxidado para formar pigmentos de TiO_2 . El tetracloruro de titanio es producido por 9 plantas en Estados Unidos para convertirlo en pigmentos de dióxido de titanio. De esas 9 plantas, seis utilizan el proceso de cloruro tradicional.

Actualmente un proceso denominado ilmenita-cloruro, patentado por la empresa "Du Pont" de Estados Unidos, se utiliza en las otras 3 plantas. En este proceso el mineral de ilmenita es directamente usado para producir un tetracloruro de titanio de alta pureza. Esta empresa describe el proceso como una operación simultánea de procesamiento/beneficio. Dado que la ilmenita contiene cantidades significativas de hierro, este debe ser removido antes del tratamiento con cloro, durante el cual la estructura física del mineral es destruida por el ataque químico.

1.2.3.1. PROCESO CLORURO

En el proceso cloruro¹³ (fig 1) la ilmenita de alto grado o el rutilo, son convertidos al gas tetracloruro de titanio (TiCl_4). La conversión toma lugar en un reactor de lecho fluidizado en presencia de cloruro gaseoso a temperaturas entre 850°C y 950°C , adicionando coque como agente reductor. Todos los productores de TiCl_4 en Estados Unidos, usan reactores de lecho fluidizado, aunque también pueden ser usados sistemas de lecho estático. Los productos de la reacción principal son cloruros metálicos volátiles, incluyendo el TiCl_4 , los cuales son recogidos. Los cloruros no volátiles y los sólidos sin reaccionar permanecen en el reactor y son desechados, formando los desechos especiales denominados “desechos sólidos del proceso cloruro”. El producto gaseoso crudo es purificado para separar el tetracloruro de titanio de otros cloruros. La separación se hace por condensación fraccionada, doble destilación y tratamiento químico.

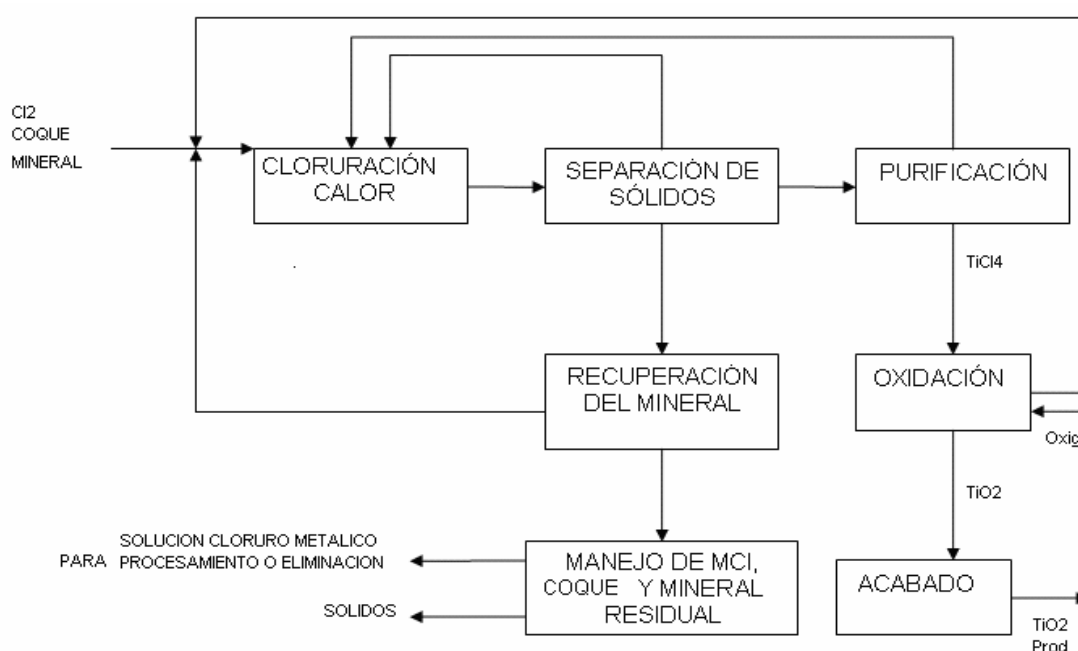


FIGURA No. 1 Esquema del proceso de producción de TiO_2 por el proceso cloruro¹³

El cloruro férrico (FeCl_3) es removido como el principal desecho líquido ácido por medio de condensación fraccionada. Las trazas de cloruros metálicos adicionales son removidas por medio de doble destilación. Finalmente, el desecho de oxiclورو de vanadio (VOCl_3), que tiene un punto de ebullición cercano al del TiCl_4 (136°C), es removido por acomplejamiento con aceite mineral y reducido a VOCl_2 con sulfuro de hidrógeno o por acomplejamiento con cobre. El TiCl_4 purificado es luego oxidado a TiO_2 a 985°C , eliminando el gas cloruro, el cual es recirculado al reactor. Durante la oxidación se agrega cloruro de aluminio para promover la formación de cristales de rutilo, producto final del proceso.

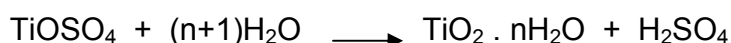
1.2.3.2. PROCESO SULFATO

En el proceso sulfato¹⁴ para producción de TiO_2 , el mineral es primero secado, triturado y clasificado para asegurar la eficiencia de la sulfatación. Esta se realiza mediante una reacción exotérmica por agitación con ácido sulfúrico concentrado en un reactor continuo o discontinuo. Esta reacción se puede expresar así:



En el reactor se deben controlar las condiciones de conversión máxima de TiO_2 a sulfato de titanil soluble en agua, usando la mínima cantidad de ácido. La torta de sulfato de metal verde-café resultante, se seca y es disuelta en agua o ácido débil, y la solución es tratada para asegurar que solamente el hierro en estado ferroso está presente. La temperatura de la solución se disminuye para evitar la hidrólisis prematura y es clarificada por asentamiento y floculación química. La solución clarificada luego es enfriada para cristalizar el heptahidrato de sulfato ferroso conocido como coppera " $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ " el cual es separado del proceso y vendido como un subproducto.

El lodo insoluble es lavado para recuperar el licor de titanil sulfato. Este líquido se filtra para remover las impurezas finales insolubles, y luego es evaporado para mejorar su composición. La hidrólisis produce una suspensión ó “pulpa” que consiste predominantemente de un grupo de óxidos de titanio hidratados coloidales, dada por la siguiente reacción:



La precipitación se controla cuidadosamente para obtener el tamaño de partícula necesario, usualmente empleando una técnica de nucleación. La pulpa es luego separada del licor madre y es extensivamente lavada para remover trazas residuales de impurezas metálicas, usando agentes quelantes, si es necesario. La pulpa lavada es tratada con químicos, los cuales ajustan la textura física y actúan como catalizadores en la calcinación. El proceso sulfato puede producir cristales de anatasa o rutilo, dependiendo de los aditivos usados antes de la calcinación.

La generación de residuos es mucho menor que en el proceso cloruro, pero este último proceso puede dar surgimiento a pequeñas cantidades de POPs (productos contaminantes orgánicos persistentes) Los desechos generados en el proceso sulfato, incluyen ácido sulfúrico y otros residuos minerales que pueden ser 10-20 veces más altos, pero no es conocido que impliquen productos como POPs.

1.2.3.3. PROCESO ILMENITA-CLORURO

En el proceso de ilmenita-cloruro, la ilmenita es convertida en TiCl_4 . La mena de ilmenita usada en el proceso contiene cantidades más grandes de hierro que otros minerales (rutilo o ilmenita de alto grado) usados para producir TiCl_4 . Como en el proceso cloruro, el proceso ilmenita-cloruro toma lugar en un reactor de lecho fluidizado, en el cual el mineral es clorurado, en presencia de coque como agente reductor. Según Du Pont, el proceso difiere del proceso cloruro en que posee 4 etapas de las cuales las dos primeras consisten en una secuencia de reacciones

que se denomina “cloruración selectiva”, y que representan una etapa de beneficio y una etapa de procesamiento. Estas 2 etapas ocurren dentro del reactor. En la primera etapa la ilmenita reacciona con cloro gaseoso y coque y se producen cloruros de Fe gaseosos que posteriormente son condensados en la etapa 3. el producto de esta etapa son desechos ácidos de cloruro de Fe, que pueden ser vendidos como producto o arrojados en botaderos.

En la segunda etapa del proceso el mineral beneficiado, el cual permanece en el reactor es convertido a TiCl_4 gaseoso en un periodo de varias horas. Esta es la denominada etapa de procesamiento del mineral. El TiCl_4 es condensado y posteriormente refinado para remover los contaminantes en la etapa 4 del proceso. Estos contaminantes luego se combinan con los residuos del cloruro de hierro que fueron generados en el paso 3.

1.2.3.4. FUNDICIÓN CON CARBON EN HORNO ELÉCTRICO

En los últimos años el rutilo (TiO_2), como escoria, fue producido por fundición de la ilmenita con coque en horno eléctrico. Sin embargo, las minas de Bureau desarrollaron un nuevo proceso para producir rutilo sintético a partir de ilmenita², la figura No. 2 muestra un diagrama de flujo, según el cual, la ilmenita se lleva a un horno eléctrico, a temperaturas entre 1500 y 1600°C, en presencia de carbón y cal, con el fin de producir escoria rica en titanio. Después, está escoria es sometida a un proceso de molienda y se hace pasar por la malla 65. Luego, se realiza la síntesis del rutilo a temperaturas entre 1000 y 1500°C, en presencia de O_2 y pentóxido de fósforo (P_2O_5), dicho producto se hace pasar por malla 10. Seguidamente, se realiza la lixiviación en solución de ácido fosfórico al 50%, y se obtienen desechos y el rutilo sintético.

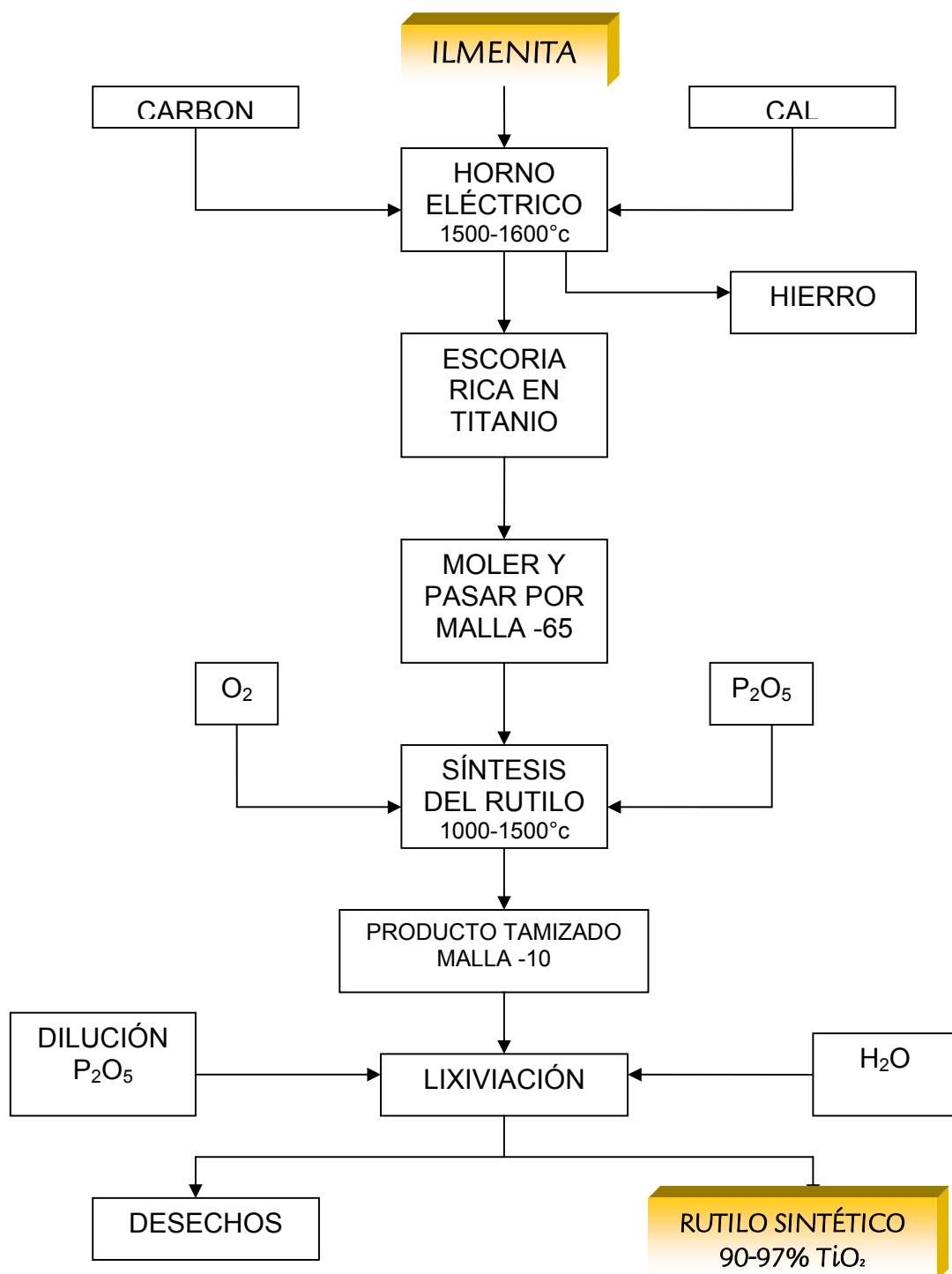


Figura No. 2 Esquema para la obtención de TiO_2 , en horno eléctrico²

1.3. CARACTERÍSTICAS CINÉTICAS DE LA DISOLUCIÓN DE LA ILMENITA

En una planta de procesamiento de minerales, en la cual se vea implicada la solubilización de una o más fases con el fin de extraer o purificar el material valioso, usualmente es la etapa de la disolución la que determina el rendimiento del proceso. Por tal motivo, en las plantas de procesamiento se busca el mejoramiento de los procesos de lixiviación, a través del aumento de la velocidad de reacción, lo cual puede lograrse mediante aumentos de temperatura ó de la presión parcial de los gases en el caso de una lixiviación oxidante o reductora.

El mecanismo de disolución es un factor importante en la velocidad de solubilización, y según estudios realizados por N.J. Welham y D.J. Ewellyn⁹, los tres pasos significativos en la disolución de ilmenita son:

- 1) Transporte de reactivos a la superficie del mineral
- 2) Interacción de los reactivos con la superficie del mineral
- 3) Transporte de productos fuera de la superficie.

Si se quiere mejorar las velocidades de reacción en las etapas 1 y 3, debería incrementarse la agitación, hasta el punto en el cual el paso determinante de la velocidad sea la interacción con la superficie del mineral puesto que dichas etapas están controladas por régimen de transporte de masa en el sistema. En los sistemas en que se utilice un gas disuelto, y éste sea el oxidante, al aumentarse la temperatura, se vería disminuida la solubilidad del gas en solución, y en este caso el proceso estaría siendo controlado por la velocidad de disolución del gas; luego si se aumenta la presión parcial del gas, se incrementaría la solubilidad⁹.

La primera etapa es válida en sistemas de lixiviación donde se hace necesario un reactivo químico que interactúe con la superficie durante la oxidación o reducción. En general, la disolución no oxidante no se ve afectada por la etapa 1 a menos

que un acomplejante sea esencial para la solubilización. En este caso, la concentración de la solución del acomplejante es alta y el transporte de masa a la superficie es extremadamente rápido y de velocidad similar a la velocidad de extracción del producto disuelto fuera de la superficie del mineral. Sin embargo, en la gran mayoría de disoluciones no oxidantes el paso determinante de la velocidad es el que contempla la interacción química en la superficie del mineral, la cual no es afectada por el transporte de masa. La velocidad de este paso generalmente puede mejorarse con un incremento en la temperatura.

En la reacción de la superficie del mineral, el paso controlante es normalmente químico, a pesar de que esta etapa puede verse afectada por la naturaleza física del mineral. Las partículas pequeñas se tienden a disolver más rápidamente debido a la gran energía superficial por unidad de volumen comparada con partículas grandes. Los materiales amorfos tienden a disolverse más rápidamente que los materiales cristalinos debido a los menores grados de ordenamiento originando una gran fracción de sitios energéticamente altos tales como dislocaciones y defectos donde es más probable que ocurra la disolución, desde el punto de vista termodinámico⁹.

Acerca de la disolución de ilmenita para producir pigmentos de TiO_2 , se han conocido algunas publicaciones^{2,9,11} sobre las reacciones que ocurren. Actualmente se acepta que la especie formada durante la disolución es $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=0$ ó 1), que se puede resumir mediante la siguiente reacción:



1.4. INFLUENCIA DE LA MOLIENDA MECÁNICA SOBRE LA REACTIVIDAD QUÍMICA DEL MINERAL

Se ha denominado molienda mecánica, a la molienda de polvos de composición uniforme (frecuentemente estequiométrico), tales como los metales puros, intermetálicos o polvos prealeados.

Por medio de la molienda mecánica de minerales, se pueden lograr las siguientes efectos⁸:

- a) Refinamiento del tamaño de grano por debajo de límites nanométricos
- b) Síntesis de partículas nuevas y fases cristalinas
- c) Desarrollo de fases amorfas
- d) Desarreglo del acomodamiento intermetálico
- e) Posibilidad de aleado de elementos difíciles de alear
- f) Inducción de reacciones químicas a bajas temperaturas

Una alternativa para el aumento de la reactividad de los minerales lo constituye la activación mecánica, se han llevado a cabo investigaciones preliminares⁹ sobre sus efectos con concentrados de sulfuros metálicos.

Adicionalmente, la molienda mecánica de polvos disminuye el efecto de oxidación de los polvos constituyentes, lo cual está relacionado con la corta duración del proceso. Algunos investigadores⁸, se han referido a la molienda mecánica como “triturado mecánico”, debido a que el triturado se describe como un proceso de mecanizado abrasivo que contempla principalmente esfuerzos de cizalladura.

1.4.1. MECANISMO DE ALEADO Y REACTIVIDAD QUÍMICA

Durante la molienda a alta energía de partículas de polvo, estas son aplastadas, soldadas en frío, fracturadas, y otra vez soldadas⁸. Siempre que dos bolas de acero colisionan, una cantidad de polvo es atrapada entre ellas. Típicamente, alrededor de 1000 partículas con un peso agregado de cerca de 0,2 mg son atrapadas durante cada colisión (figura No. 3). La fuerza de los impactos deforman plásticamente las partículas de los polvos, endureciendo y fracturándolas. Las nuevas superficies creadas permiten a las partículas soldarse juntas y esto lleva a un aumento en el tamaño de la partícula.

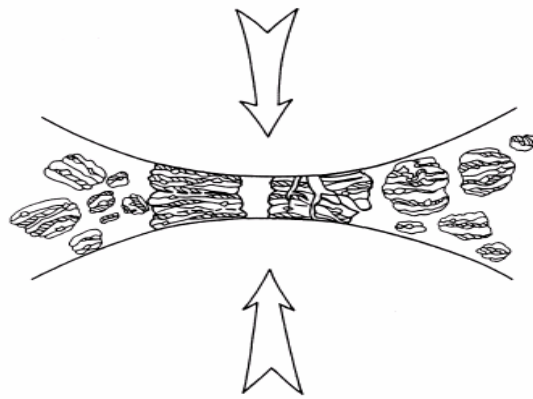


Figura No. 3 Colisión bola-polvo-bola en el proceso de molienda

Durante la molienda mecánica, una fuerte deformación es introducida dentro de las partículas. Esta se manifiesta por la presencia de una variedad de defectos cristalinos tales como dislocaciones, vacancias, agrupación de fallas, y un incremento de los límites de grano.

Cuando se presenta un incremento en la reactividad química inducida en sólidos por tratamientos mecánicos tales como la molienda con bolas o pulverización, generalmente se denomina activación mecánica. El aumento en la reactividad química de sólidos está vinculado con el incremento de área superficial, el tamaño pequeño de partículas y los defectos estructurales los cuales son producidos por

tratamientos mecánicos. Sin embargo, recientemente se observó que la reactividad química de los materiales se incrementa continuamente con el tiempo de molienda por periodos extensos (mas de 100 horas), mientras que el área superficial de los materiales tratados disminuye por los efectos de aglomeración.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. PLAN DE TRABAJO

Este trabajo de investigación fue llevado a cabo mediante las siguientes etapas:

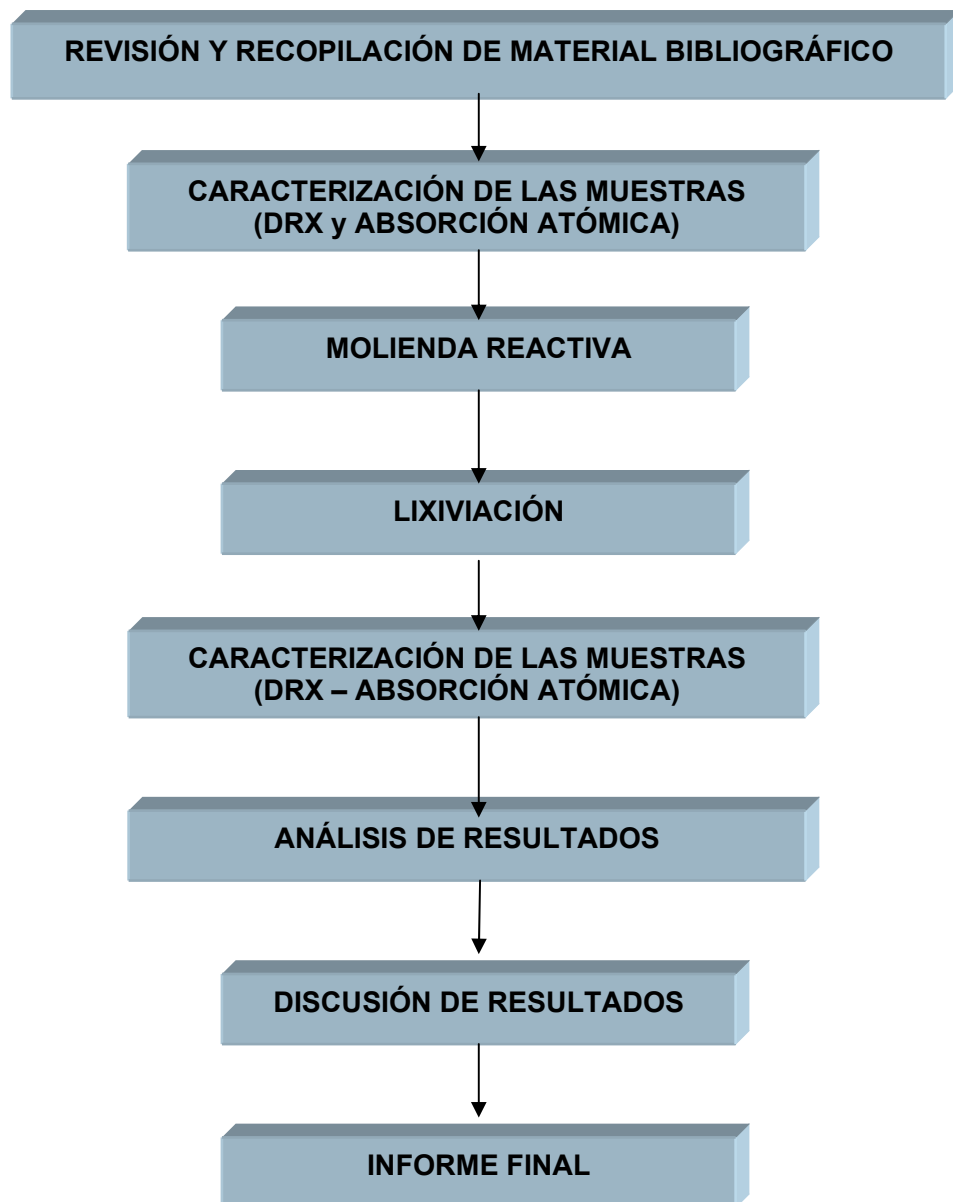


Figura No. 4 Esquema utilizado para el desarrollo de la investigación

2.2. MATERIA PRIMA

En este proyecto la materia prima está constituida por arenas negras de playa, procedentes del depósito de minerales pesados de Puerto Colombia (Atlántico), el cual, desde el punto de vista mineralógico, y según estudios anteriores¹ podría representar una fuente importante de ilmenita para la obtención de titanio.

Un estudio realizado por Ingeominas, consistió en hacer un muestreo para 33 puntos de una zona piloto de 16 Km², ubicada en el área rural del municipio de Puerto Colombia (Atlántico).

Cada una de las 33 muestras, fue sometida al siguiente tratamiento: se tomaron 20 Kg. de muestra, de los cuales 17 kg. fueron concentrados en Mesa Wilfley, con el objeto de obtener un concentrado para analizar las fases minerales de interés, los 3 kg, restantes se utilizaron para análisis varios, entre los cuales está el análisis químico, cuyos resultados se muestran en la tabla No. 6.

También se realizaron separaciones a diferentes intensidades de campo magnético de los concentrados obtenidos de la mesa wilfley, utilizando el separador isodinámico de Frantz, el cual permite el fraccionamiento de minerales aún débilmente magnéticos.

Luego, el mineral se sometió a una concentración en un banco de espirales, con las siguientes condiciones de operación: 100 Kg de concentrado seco, flujo: 68 L/min, densidad de pulpa: 25% de sólidos, ángulo de splitter individual: 5°.

Del mineral producto de la concentración del banco de espirales, se recogieron aproximadamente 2 Kg. para las pruebas relacionadas con el desarrollo de este trabajo de investigación.

MUESTRA #	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	SiO ₂ %	ZrO ₂ %	CaO %	MgO %	K ₂ O %	Na ₂ O %	Nb ₂ O ₅ %	W
1	3,43	11,03	0,96	77,77	0,04	3,95	<0.01	2,85	2,70	0,01	102,74
2	18,36	10,90	4,98	58,61	0,30	3,90	<0.01	1,21	2,33	<0.01	100,59
3	7,33	10,39	1,49	74,84	0,10	3,30	<0.01	1,60	2,42	<0.01	101,47
4	4,86	10,33	0,71	78,84	0,04	2,74	<0.01	1,66	2,71	0,01	101,90
5	9,07	10,53	1,75	72,00	0,12	4,22	<0.01	1,38	2,38	0,012	101,46
6	10,42	10,36	2,32	71,26	0,13	3,50	<0.01	1,40	2,34	0,01	101,74
7	56,58	4,13	13,6	19,43	1,96	2,39	<0.01	0,18	0,01	0,025	98,31
8	9,96	10,66	1,95	70,90	0,12	4,04	<0.01	1,56	2,32	<0.01	101,51
9	13,82	10,03	2,98	66,02	0,21	4,83	<0.01	1,14	2,01	<0.01	101,04
10	8,26	10,14	1,29	73,43	0,06	4,40	<0.01	1,38	2,32	<0.01	101,28
11	7,80	10,16	1,40	75,14	0,09	3,22	<0.01	1,46	0,51	0,01	99,79
12	54,27	2,28	12,4	22,08	1,53	2,91	<0.01	0,02	2,37	0,021	97,88
13	48,04	4,32	14,17	18,36	1,38	1,87	<0.01	0,26	0,46	0,024	88,88
14	9,37	10,02	1,80	72,94	0,11	4,31	<0.01	1,15	1,76	<0.01	101,46
15	12,54	9,87	2,10	68,66	0,14	5,18	<0.01	1,15	1,76	<0.01	101,40
16	14,05	9,74	3,15	66,58	0,23	4,88	<0.01	0,97	1,49	<0.01	101,09
17	12,23	9,80	2,24	69,06	0,14	5,00	<0.01	1,30	1,76	<0.01	101,53
18	13,57	9,44	2,78	68,71	0,24	3,75	<0.01	1,91	1,76	<0.01	102,16
19	8,70	9,97	1,78	73,75	0,12	3,60	<0.01	1,32	2,16	<0.01	101,40
20	5,30	10,10	0,65	79,05	0,04	2,80	<0.01	1,72	2,23	<0.01	101,89
21	3,56	10,87	0,46	79,68	0,02	2,30	<0.01	1,96	2,64	<0.01	101,49
22	3,98	10,83	0,53	79,65	0,02	2,56	<0.01	1,85	2,50	<0.01	101,92
23	5,65	10,26	0,88	78,33	0,08	3,11	<0.01	1,40	2,01	<0.01	101,72
24	4,82	10,50	0,70	79,03	0,04	2,88	<0.01	1,75	2,41	<0.01	102,13
25	4,52	10,99	0,63	79,00	0,04	2,90	<0.01	1,40	1,97	<0.01	101,45
26	5,16	10,60	0,71	77,48	0,04	2,80	<0.01	1,80	2,39	<0.01	100,98
27	5,18	10,41	0,69	78,37	0,03	3,30	<0.01	1,66	2,09	<0.01	101,73
28	4,73	10,57	0,65	78,06	0,03	2,76	<0.01	1,96	2,40	<0.01	101,16
29	8,60	9,89	1,28	73,75	0,07	5,06	<0.01	1,11	1,83	<0.01	101,59
30	5,20	9,94	0,70	78,56	0,04	2,88	<0.01	1,88	2,30	<0.01	101,50
31	4,21	10,39	0,60	79,64	0,03	2,48	<0.01	1,90	2,38	0,01	101,64
32	9,00	9,88	1,69	73,43	0,15	4,30	<0.01	1,30	1,73	<0.01	101,48
33	7,75	9,85	1,07	74,44	0,06	4,70	<0.01	2,06	2,06	0,01	101,24

Tabla No. 6. Caracterización de 33 puntos de la zona piloto de Puerto Colombia¹

La siguiente es la caracterización de dicho mineral por medio del análisis de difracción de rayos X:

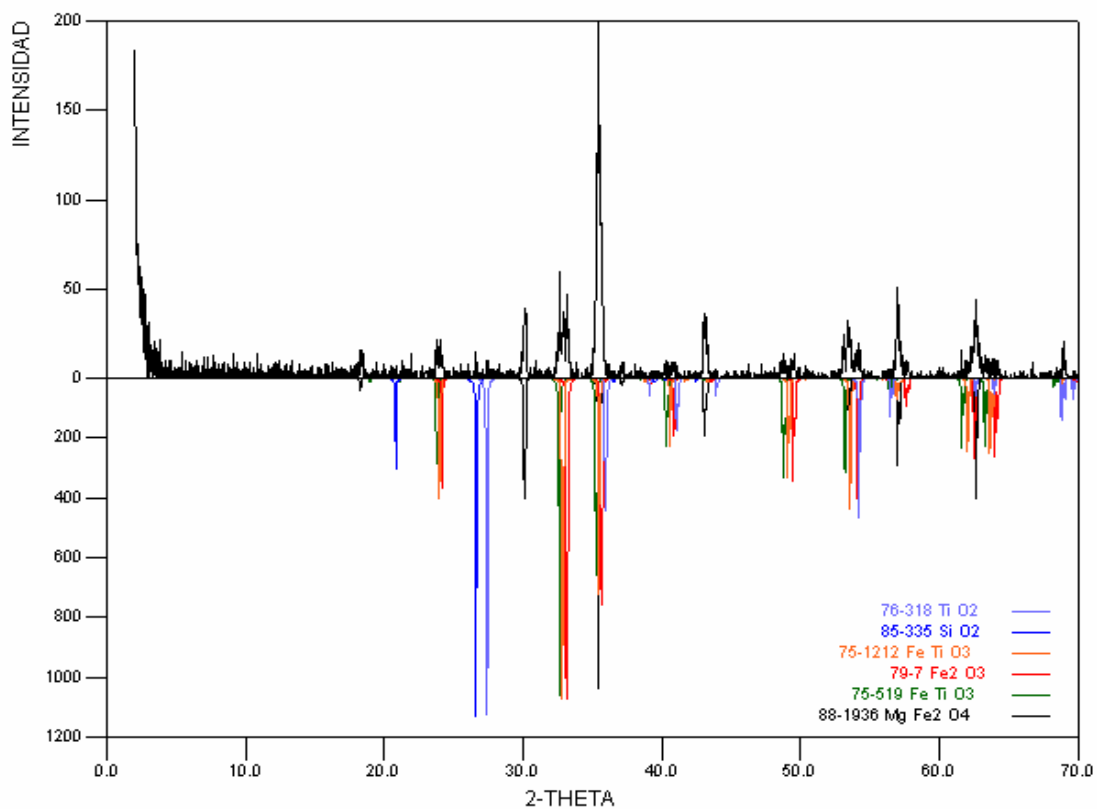


Figura No. 5 Difractograma para la muestra original

FASE	NOMBRE	% PESO (SEMICUANTITATIVO)
Fe ₃ O ₄	Magnetita	52,30%
FeTiO ₃	Ilmenita	36,06%
Fe ₂ O ₃	hematita	7,51%
TiO ₂	Rutilo	4,00%
SiO ₂	cuarzo	0,13%

Tabla No. 7 Análisis Semicuantitativo por Difracción de Rayos X de la muestra original

2.3. EQUIPOS UTILIZADOS

2.3.1. MOLIENDA REACTIVA

La molienda fue realizada en un molino de alta energía⁸, llamado Molino Attritor, Figura No. 6, similar a un molino de bolas convencional, que consta de un tambor rotatorio vertical a medio llenar con pequeñas bolas de acero, en donde se hallan contenidos una serie de impulsores, los cuales son movidos por medio de un motor eléctrico. Los impulsores se hallan dispuestos en ángulos rectos y opuestos unos de otros, así los impulsores energizan la carga de bolas, causando una reducción en el tamaño de los polvos debido al impacto entre bolas, entre las bolas y las paredes del recipiente, entre las bolas-eje agitador y sus impulsores. Como el tambor rota, las bolas caen sobre el polvo de metal que está siendo triturado. La velocidad de trituración aumenta con la velocidad de rotación de tal forma que a altas velocidades la fuerza centrífuga actúa sobre las bolas de acero y excede la fuerza gravitacional, y las bolas se fijan a las paredes del tambor; en este punto la acción del triturado se detiene.

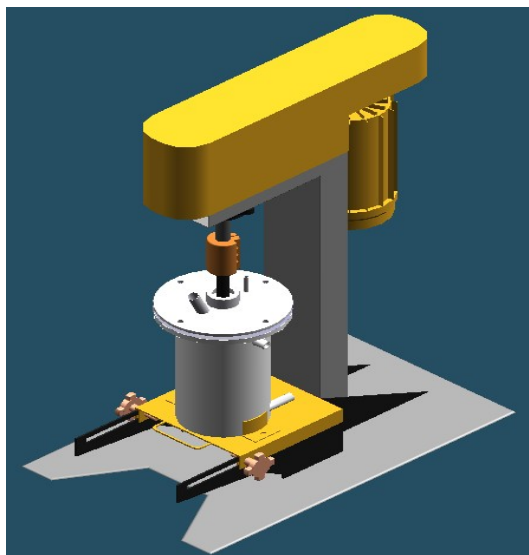


Figura No. 6 Molino Attritor

Los Attritores son molinos en los cuales grandes cantidades de polvo (de .5 a 40 Kg.) pueden ser molidos a la vez⁸. Se encuentran Attritores de diferentes tamaños y capacidades. Los tanques de molienda o contenedores son fabricados en acero inoxidable, o en acero inoxidable recubiertos con alúmina, carburo de silicio, nitruro de silicio, zirconio, caucho y poliuretano. La operación de un attritor es simple. Los polvos para ser molidos se deben depositar en un tanque estático junto con los elementos de molienda. Esta mezcla es luego agitada por un eje con brazos, rotando a altas velocidades cercanas a 250 RPM. Esto causa los medios para que se produzcan efectos cizallantes y fuerzas de impacto sobre el material. Los Attritores de laboratorio trabajan a velocidades 10 veces mayores que los molinos de bola convencionales.

El molino utilizado en este caso, fue construido especialmente para realizar este tipo de proyectos, en los cuales se involucra la molienda de alta energía.

Sus características principales son:

- Diámetro del molino: 10 cm.
- Capacidad del contenedor: 1500 cm³
- Motor: 1HP ; 60 Hz ; 3.6 – 1.75 A ;
220 – 440 V; 1660 r.p.m.
- Cuerpos molidores: bolas de acero al carbono

Controlador de velocidad electrónico MICROMASTER 420 marca SIEMENS

La molienda se desarrolló bajo las siguientes especificaciones:

- Se utilizó una relación de 10:1; por 10 gramos de bolas: 1 gramo de mineral.
- Se realizaron 4 ensayos de molienda: 10, 20, 40 y 100 horas. Cada uno con 30 gramos de muestra y 300 gramos de bolas (cuerpos molidores).
- Diámetro de los cuerpos molidores: 1/4" y 3/16"
- Velocidad de molienda: 400 rpm

2.3.2. LIXIVIACIÓN

El proceso de lixiviación fue llevado a cabo de dos formas diferentes:

a. ENSAYOS EN AUTOCLAVE:

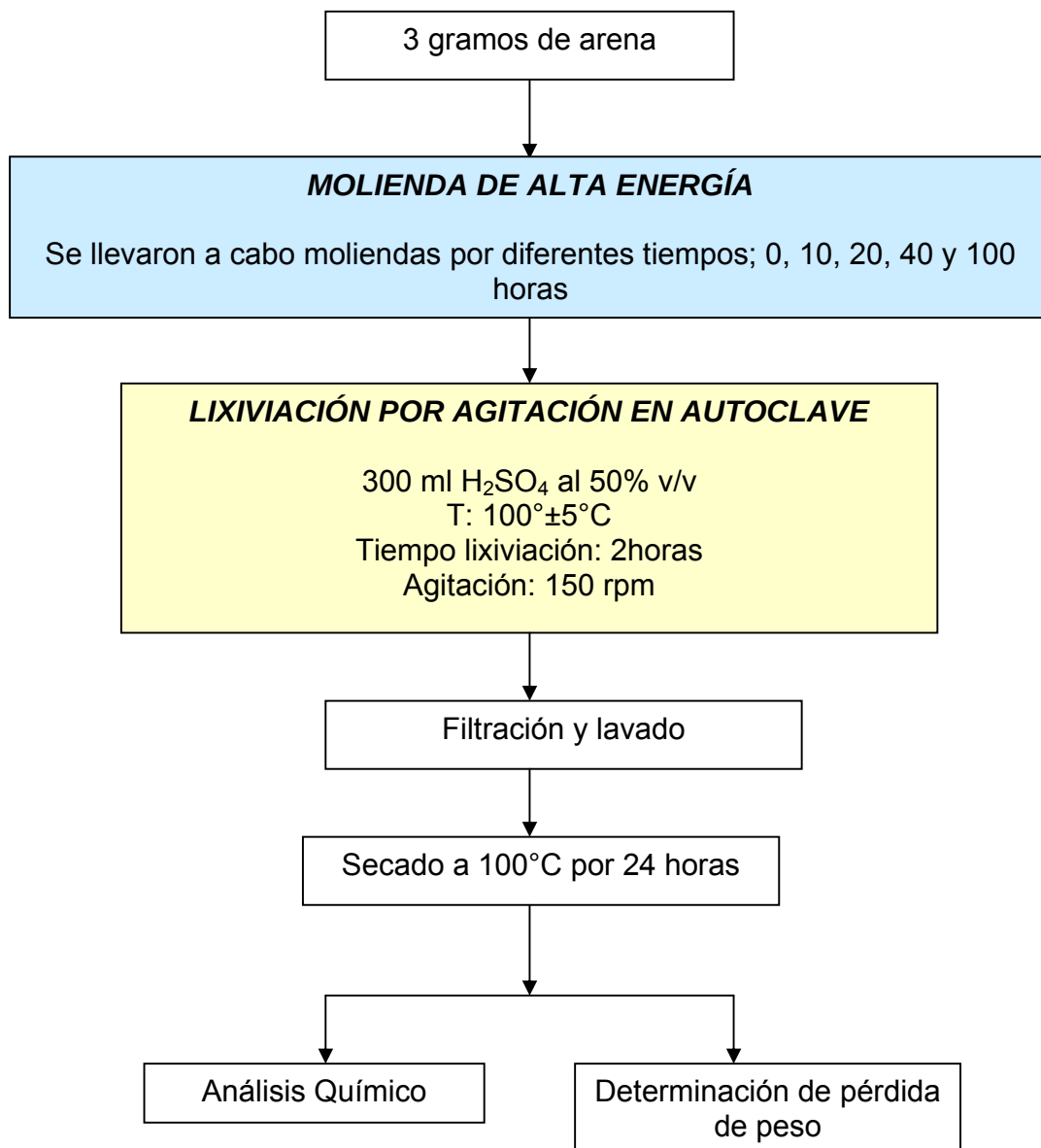


Figura No. 7 Esquema del ensayo de lixiviación realizado en autoclave

Para realizar estas pruebas, se utilizó un autoclave Parr de 1 litro de capacidad. La prueba consistió en tomar 3 gramos de arenas y moler por diferentes tiempos: 0, 10, 20, 40 y 100 horas. Luego se realizó el proceso de lixiviación en una solución de 300 ml de ácido sulfúrico al 50% v/v, utilizando una temperatura de $100^{\circ}\pm 5^{\circ}\text{C}$, tiempo de 2 horas y agitación de 150 rpm. Después de este proceso, se filtró y los residuos se lavaron y secaron por 24 horas, para determinar la pérdida de peso y realizar el análisis de difracción de rayos X. Las soluciones se analizaron mediante espectrofotometría de absorción atómica. En la Figura No. 7 se muestra un esquema del procedimiento anteriormente descrito.

b. ENSAYOS REALIZADOS EN VASO DE PRECIPITADOS:

en la figura No. 8 se muestra un esquema mediante el cual se realizó la prueba, la cual consistió en: se tomaron 3 gramos de arenas, las cuales fueron molidas por 0, 10, 20, 40 y 100 horas. Luego se realizó la lixiviación para lo cual se emplearon vasos de precipitados de 500 ml, y una solución de 300 ml de ácido sulfúrico al 50%v/v. La temperatura de los ensayos fue $60\pm 5^{\circ}\text{C}$, y el tiempo de lixiviación de 2, 5 y 8 horas. La solución se mantuvo sobre plancha de calentamiento y bajo campana extractora, y los vasos de lixiviación se taparon con vidrios de reloj con el fin de minimizar cualesquier pérdidas por evaporación. Al finalizar cada lixiviación, el producto se filtró, lavo y los residuos sólidos se secaron a 100°C por 24 horas, con el fin de determinar la pérdida de peso, y realizar un análisis de difracción de rayos X. Las soluciones son analizadas por espectrofotometría de absorción atómica.

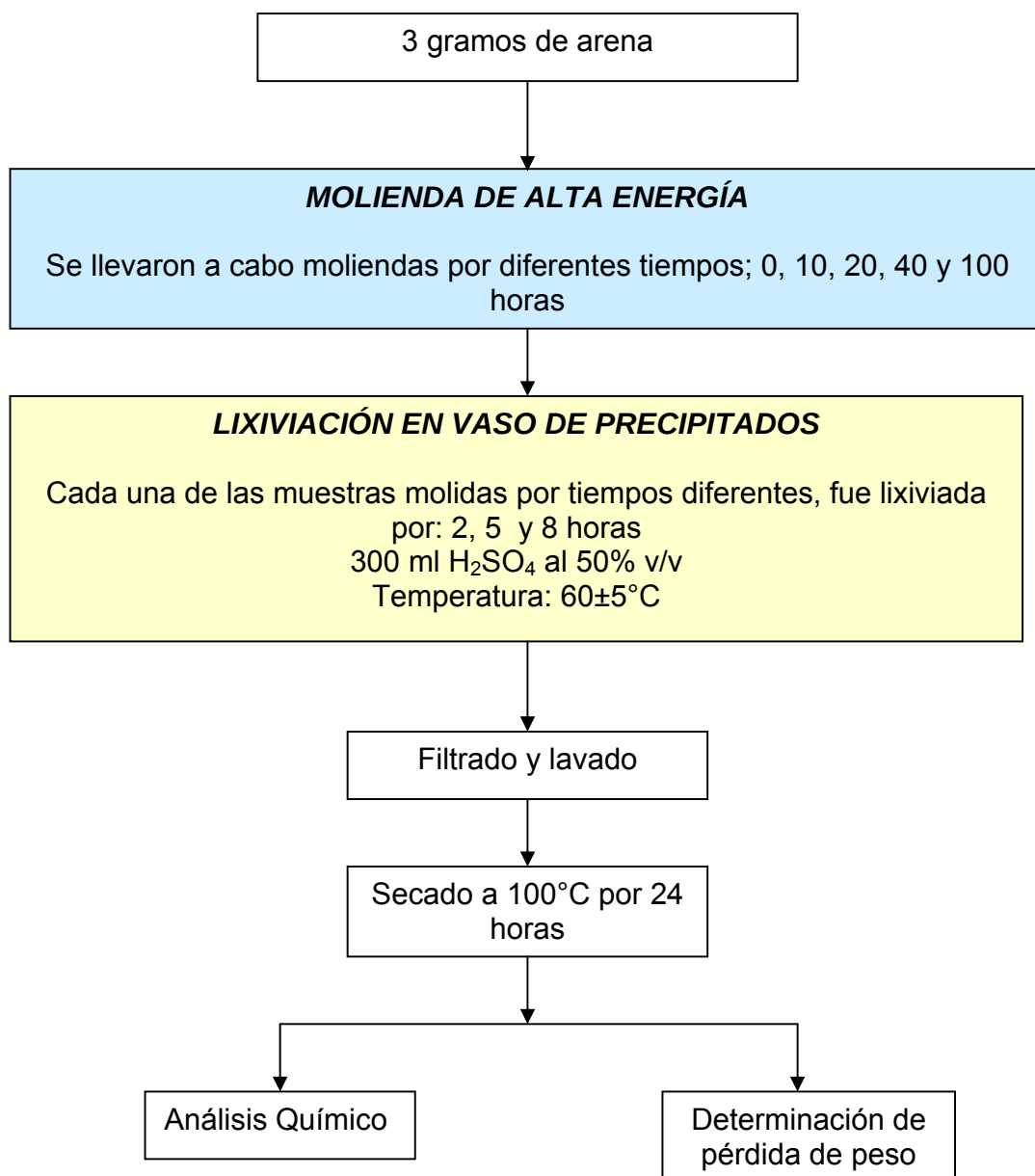


Figura No. 8 Esquema del ensayo de lixiviación realizado en vaso de precipitados

2.4. ENSAYO ANALÍTICO PARA DETERMINACIÓN DE HIERRO Y TITANIO.

A partir de las soluciones resultantes del proceso de filtración efectuado después de lixiviar, es posible determinar mediante 2 ensayos¹⁰ la presencia de hierro y titanio en las muestras, de la siguiente forma:

a. Ensayo para Titanio: a 3 gotas de la solución problema, se añaden 2 gotas del reactivo, que en este caso es el peróxido de hidrógeno al 3%. Un color amarillo o naranja en la solución, confirma la presencia de Ti.

b. Ensayo para Hierro: Para este caso se colocan 2 gotas de la solución problema en una placa y se le añade 1 gota del reactivo, que en este caso es el ferrocianuro de potasio 0,25M. Un color azul intenso (azul de Prusia) confirma la presencia de hierro.

2.5. CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Por medio de la caracterización por difracción de rayos X, se logró conocer las fases presentes en las muestras a trabajar, lo cual es necesario en el desarrollo de este trabajo, pues se necesitaba: comprobar la presencia de ilmenita e identificar las demás fases. Este análisis fue aplicado a las muestras que han sido sometidos tanto a tratamiento de molienda reactiva, como a lixiviación ácida (en autoclave y vaso de precipitados, de la siguiente manera: (ver anexo A)

- a) Muestra original (0 horas molienda)
- b) Muestra con 10, 20, 40 y 100 horas de molienda
- c) Muestra original, lixiviada por 2 horas en autoclave a $100\pm 5^{\circ}\text{C}$
- d) Muestra con 10 , 20, 40 y 100 horas de molienda, lixiviadas por 2 horas en autoclave a $100\pm 5^{\circ}\text{C}$
- e) Muestra original, lixiviada por 2, 5 y 8 horas en vaso de precipitado a $60\pm 5^{\circ}\text{C}$

- f) Muestra molida por 10, 20, 40 y 100 horas de molienda, lixiviadas por 2, 5 y 8 horas en vaso de precipitados a $60\pm 5^{\circ}\text{C}$

Al realizar los análisis por difracción de rayos X, se vio la necesidad de cuantificar las fases encontradas en cada una de las muestras, por lo cual se decidió realizar un análisis semicuantitativo de las fases presentes para cada una de las muestras (ver anexo B), para obtener estos datos, se utiliza un software que de acuerdo a los porcentajes registrados para los 3 picos principales de cada una de las fases, realiza un promedio entre dichos valores y designa un porcentaje específico para cada una de las fases presentes, hasta completar un porcentaje del 100% en la muestra.

Las condiciones de Medición de las muestras fueron las siguientes:

Voltaje	40 (kV)
Corriente	20 (mA)
Rendijas DS	1.0°
RS	0,3 mm
SS	1.0°
Vel. de Barrido	3°/min
Muestreo	0.02°
Rango medición	2-70°
Radiación	CuK
Monocromador	grafito
Difractómetro	Rigaku modelo D-MAX-III/B

2.6. ANÁLISIS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

El procedimiento seguido para hacer el análisis de hierro y titanio en la muestra original de arenas negras se muestra en la figura No. 9.

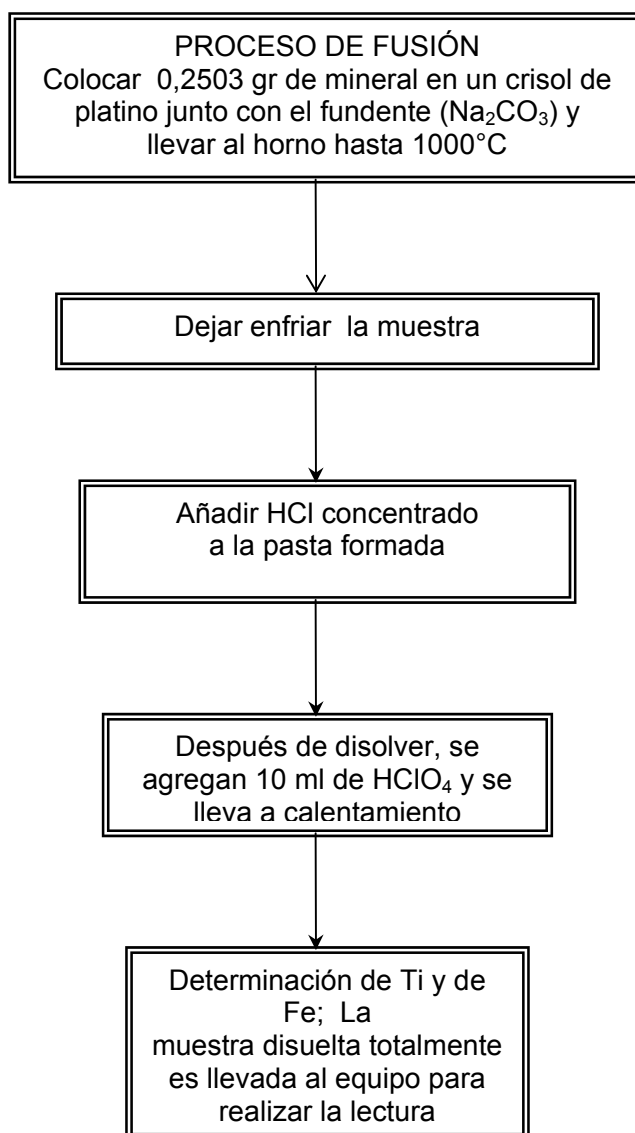


Figura No. 9. Esquema del procedimiento realizado sobre la muestra original, para determinar porcentaje de Ti y Fe

3. RESULTADOS

3.1. MOLIENDA MECÁNICA

Como se mencionó anteriormente, la molienda mecánica fue realizada en un molino attritor. En este proceso siempre se mantuvo constante la relación de 1 gramo de mineral: 10 gramos de bolas y así se utilizaron 30 gramos de mineral y 300 gramos de bolas; sin embargo en el ultimo ensayo de molienda fue necesario utilizar 50 gramos de mineral y 500 gramos de bolas, pues se requería tener disponible una mayor cantidad de mineral molido.

La tabla No 8, muestra los datos obtenidos para la molienda mecánica en las muestras 1 al 5.

MUESTRA	NO. HORAS MOLIENDA	W _i MINERAL (GRAMOS)	W _f MINERAL (GRAMOS)	HZ	W BOLAS (GRAMOS)
1	0	0	0	0	0
2	10	30	24,21	15	300
3	20	30	25,61	15	300
4	40	30	28,66	15	300
5	100	50	46,62	15	500

Tabla No. 8 Datos obtenidos para la molienda mecánica de las muestras 1 al 5

La figura No. 10 se muestra los difractogramas de las 4 muestras que fueron molidas comparadas con la muestra original del mineral, y en los cuales se distingue la fase de interés, ilmenita, que ocurre a un valor de 2-theta de aproximadamente 32,86. en el anexo A se presentan los resultados de DRX para las muestras de arenas negras sometidas a diferentes tiempos de molienda.

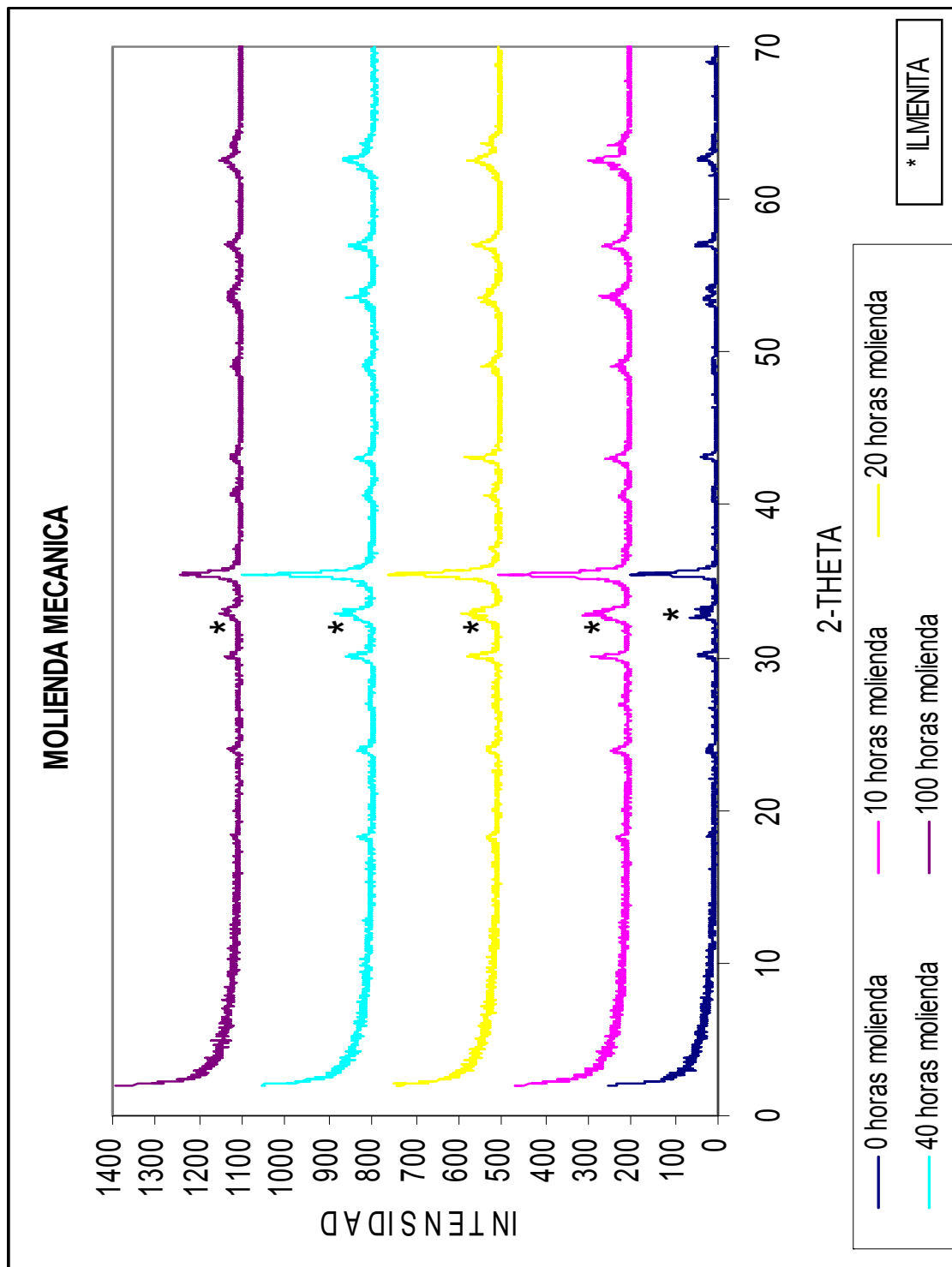


Figura No. 10 Difractogramas de las muestras con diferentes tiempos de molienda

3.2. LIXIVIACIÓN

3.2.1. Lixiviación en autoclave a $100\pm 5^{\circ}\text{C}$

Después de realizar el procedimiento señalado en la figura No. 9, se realizó la determinación del porcentaje de Ti presente en la muestra original, obteniéndose un valor de 54,68 ppm, el cual representa un 10,92% en peso de mineral. Con base en este dato, se determinó el nivel de disolución de titanio durante el proceso de lixiviación con ácido sulfúrico. Según el mismo procedimiento se realizó la determinación del hierro presente en el mineral, lo cual arrojó un 51,93% en peso del mineral. Con este dato se determinaron los demás porcentajes de Fe disueltos en cada una de las soluciones de lixiviación.

En la tabla No. 9 se indican los datos obtenidos para la lixiviación realizada por 2 horas, en autoclave a $100\pm 5^{\circ}\text{C}$, para la muestra original y para las que fueron sometidas al proceso de molienda mecánica por 10, 20 y 40 horas.

MUESTRA	Horas molienda	% Disolución Ti	% Disolución Fe	% Disolución FeTiO_3	% pérdida de peso total
1	0	7,05	32,96	7,04	40,19
2	10	86,72	72,42	86,71	72,69
3	20	31,86	7,10	31,85	78,84
4	40	29,3	86,65	29,29	82,18
5	100	18,22	48,79	18,21	86,12

Tabla No. 9 Datos obtenidos para la lixiviación realizada en autoclave para las muestras molidas por diferentes tiempos.

En la figura No. 11, se observa la curva obtenida para el porcentaje de pérdida de peso total registrado para la lixiviación realizada en autoclave por 2 horas a $100\pm 5^{\circ}\text{C}$, en función del tiempo de molienda.

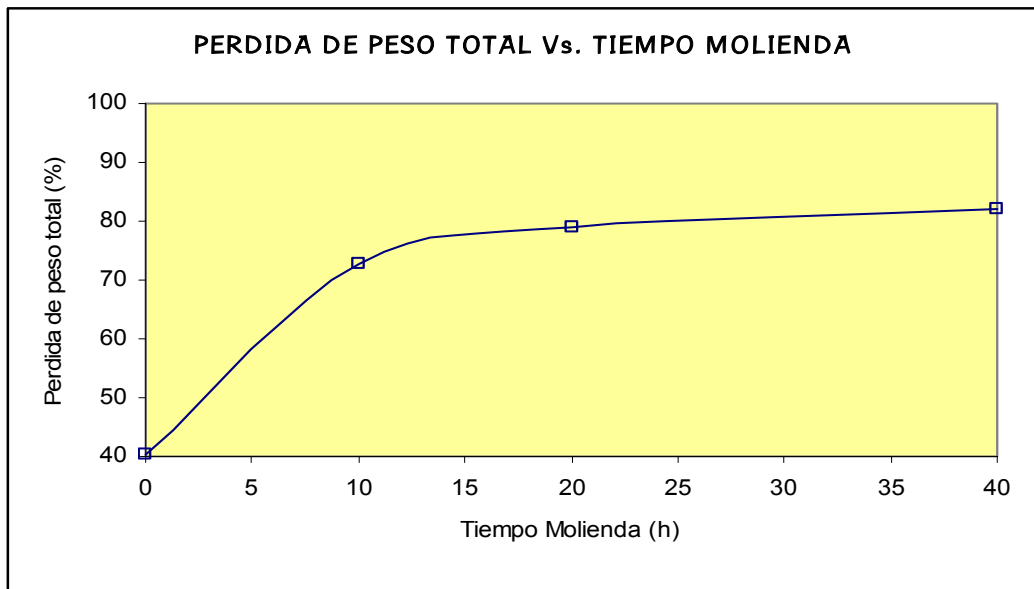


Figura No. 11 Pérdida de peso total en las muestras lixiviadas después de ser sometidas a diferentes tiempos de molienda.

La pérdida de peso total de la muestra durante la lixiviación, es la diferencia entre el peso inicial de la muestra antes de lixiviar y la muestra final, obtenida después del proceso de lixiviación. Como se observa, el porcentaje de pérdida de peso total, se vio influenciado enormemente por el tiempo de molienda en cada una de las muestras, registrándose así un valor máximo de 86,12% para la muestra que fue molida por 100 horas.

En la figura No. 12 se observa la curva de disolución de la ilmenita según el tiempo de molienda del mineral para las muestras lixiviadas en autoclave por 2 horas a $100 \pm 5^\circ\text{C}$, y que fueron sometidas a proceso de molienda mecánica por 0, 10, 20, 40 y 100 horas.

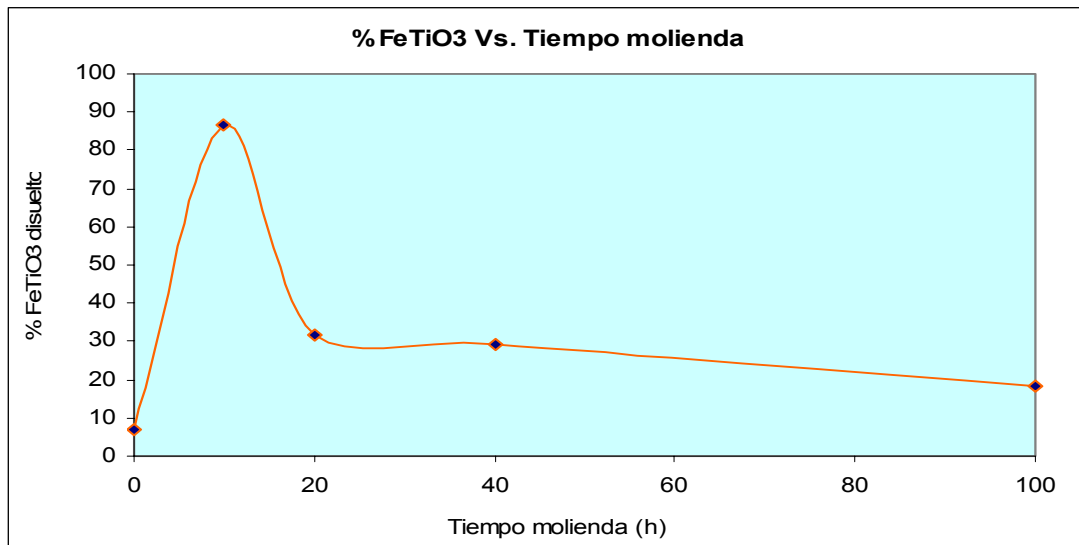


Figura No. 12 Porcentaje de lixiviación de ilmenita en funcion del tiempo de molienda. Condiciones de lixiviación: autoclave, $100\pm 5^{\circ}\text{C}$, 2 horas.

Correspondientemente en la figura No. 13 se observa el porcentaje de Fe disuelto para la muestras molidas por 0, 10, 20, 40 y 100 horas y lixiviadas en autoclave por 2 horas a $100\pm 5^{\circ}\text{C}$

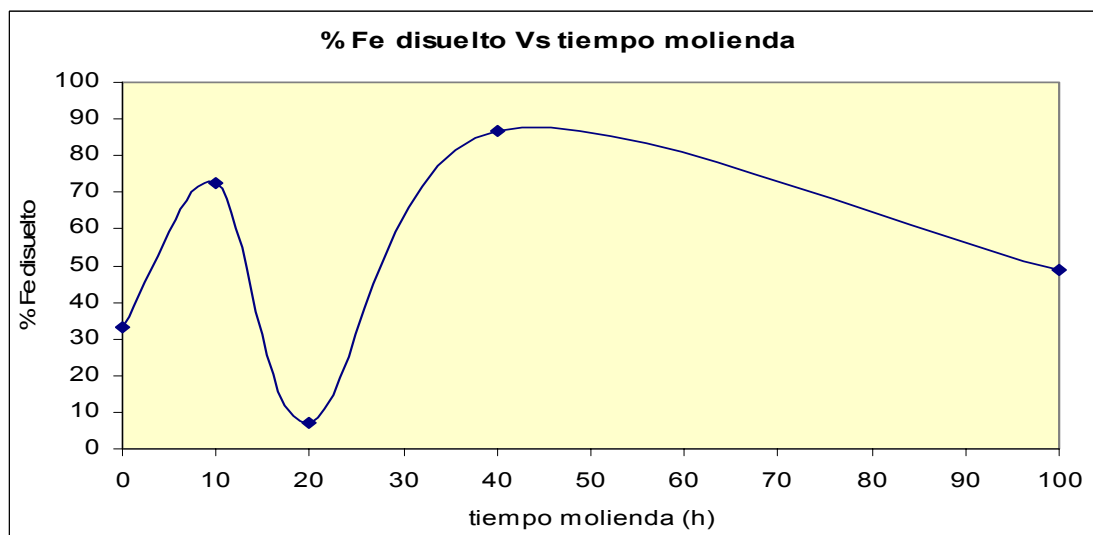


Figura No. 13 Porcentaje de disolución de Fe en función del tiempo de molienda. Condiciones de lixiviación: autoclave, $100\pm 5^{\circ}\text{C}$, 2 horas.

En el anexo A se encuentran todos los resultados de DRX de las colas de lixiviación de todos los ensayos.

En la Figura No. 14, se presenta la superposición de los difractogramas obtenidos en los análisis por difracción de rayos x de las muestras que fueron molidas por 0, 10, 20 y 40 horas y posteriormente lixiviadas en autoclave por 2 horas a $100\pm 5^\circ\text{C}$. En esta figura se observa la presencia de ilmenita, representada por su pico principal el cual está localizado aproximadamente a un valor 2-theta de $32,86^\circ$.

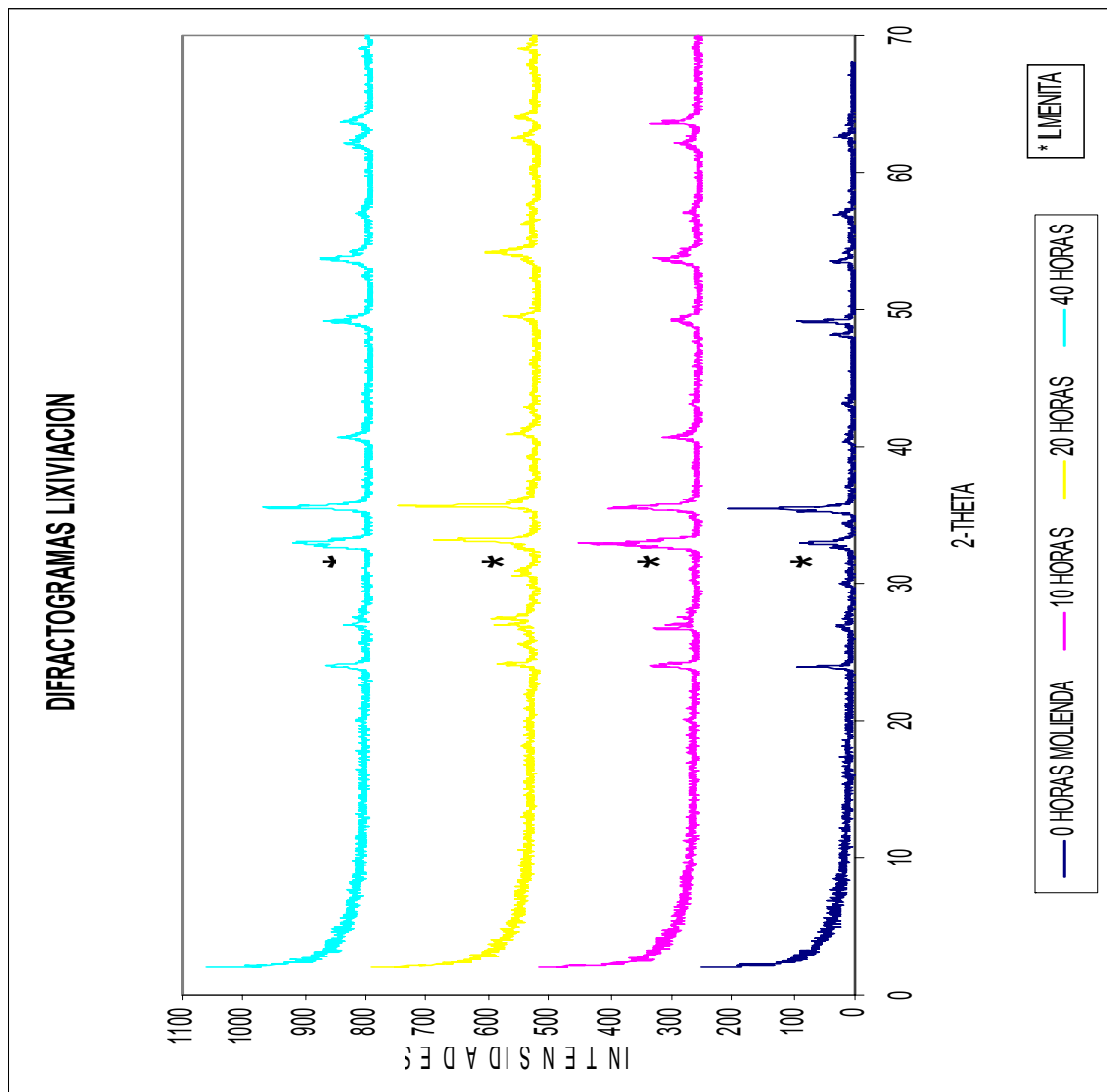


Figura No. 14 Difractogramas de las muestras con diferentes tiempos de molienda y lixiviadas posteriormente. Condiciones operación: autoclave, $100\pm 5^\circ\text{C}$, 2 horas.

Además de ilmenita también se detectó la presencia de magnetita, hematina y cuarzo como fases principales.

3.2.2 Lixiviación en vaso de precipitados a $60\pm 5^{\circ}\text{C}$

En la tabla No. 10, se presentan los datos de lixiviación en vaso de precipitados obtenidos para la muestra original, y las muestras molidas por 10, 20, 40 y 100 horas. Esta lixiviación fue realizada a $60\pm 5^{\circ}\text{C}$, por 2, 5 y 8 horas.

MUESTRA	Horas molienda	Tiempo lix. (horas)	% Disolución Ti	% Disolución Fe	% Disolución de FeTiO_3	% pérdida de peso total
1	0	2	0,0778	1,61	0,0777	16,061
	0	5	1,007	0,4236	1,006	32,324
	0	8	1,29	6,33	1,28	33,918
2	10	2	3,66	16,98	3,65	67,058
	10	5	5,31	16,90	5,30	74,902
	10	8	6,59	3,42	6,58	78,647
3	20	2	8,24	14,28	8,23	72,390
	20	5	13,55	30,48	13,54	78,488
	20	8	14,28	30,94	14,27	87,950
4	40	2	6,77	17,85	6,76	79,638
	40	5	8,15	25,95	8,14	81,203
	40	8	8,33	15,65	8,32	89,818
5	100	2	9,89	2,92	9,88	84,164
	100	5	44,87	79,69	44,86	92,270
	100	8	30,4	48,48	30,39	93,153

Tabla No. 10 Datos de lixiviación obtenidos para las muestras que fueron molidas por diferentes tiempos y posteriormente lixiviadas. Condiciones de operación: vaso de precipitados, $60\pm 5^{\circ}\text{C}$, por 2, 5 y 8 horas.

En la figura No. 15, se observa la curva obtenida con los datos anteriores en función del tiempo de molienda.

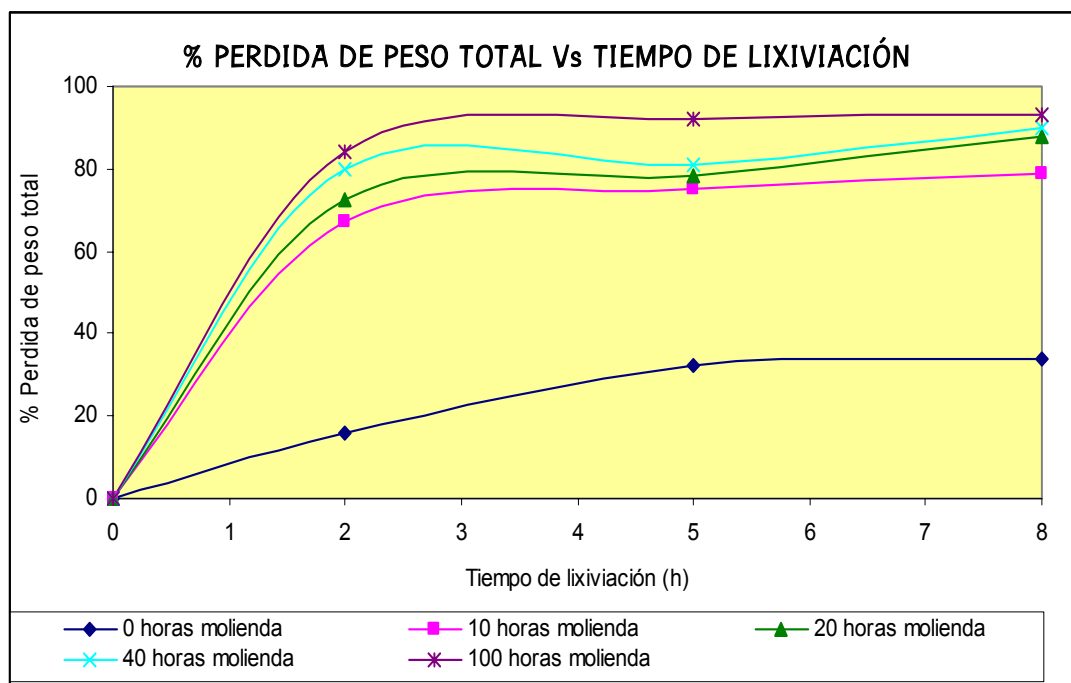


Figura No. 15 Pérdida de peso total en las muestras que fueron lixiviadas en vaso de precipitados, en función del tiempo de molienda. Condiciones de operación: vaso de precipitados, $60\pm 5^{\circ}\text{C}$, por 2, 5 y 8 horas.

Al igual que en el caso de la lixiviación realizada en autoclave, los datos obtenidos para el porcentaje de pérdida de peso total en la muestra se calcularon con base en el peso inicial de la muestra antes y después de realizar el proceso de lixiviación. Como se puede observar, el porcentaje de pérdida de peso total aumenta a medida que se incrementan tanto los periodos de molienda como los tiempos de lixiviación. Así el porcentaje máximo de pérdida de peso registrado fue de 93,15%, el cual corresponde a un tiempo de molienda de 100 horas y lixiviación de 8 horas en vaso de precipitados a $60\pm 5^{\circ}\text{C}$.

En la Figura No. 16 se presentan los resultados de la lixiviación de las muestras en vaso de precipitados a $60\pm 5^{\circ}\text{C}$ por 2, 5 y 8 horas, previamente molidas por 0,

10, 20, 40 y 100 horas. Se observa que el porcentaje de disolución de ilmenita se incrementa tanto con el aumento del tiempo de molienda como con el tiempo de lixiviación. El mayor porcentaje de disolución de ilmenita se observó para la muestra con 100 horas de molienda y 5 horas de lixiviación, cuyo valor fue de 44,87%. Estos valores indican, que no solo el tiempo de lixiviación es un factor relevante sino que también el tiempo de molienda ejerce influencia sobre la disolución de ilmenita, especialmente cuando esta se realizó por 100 horas.

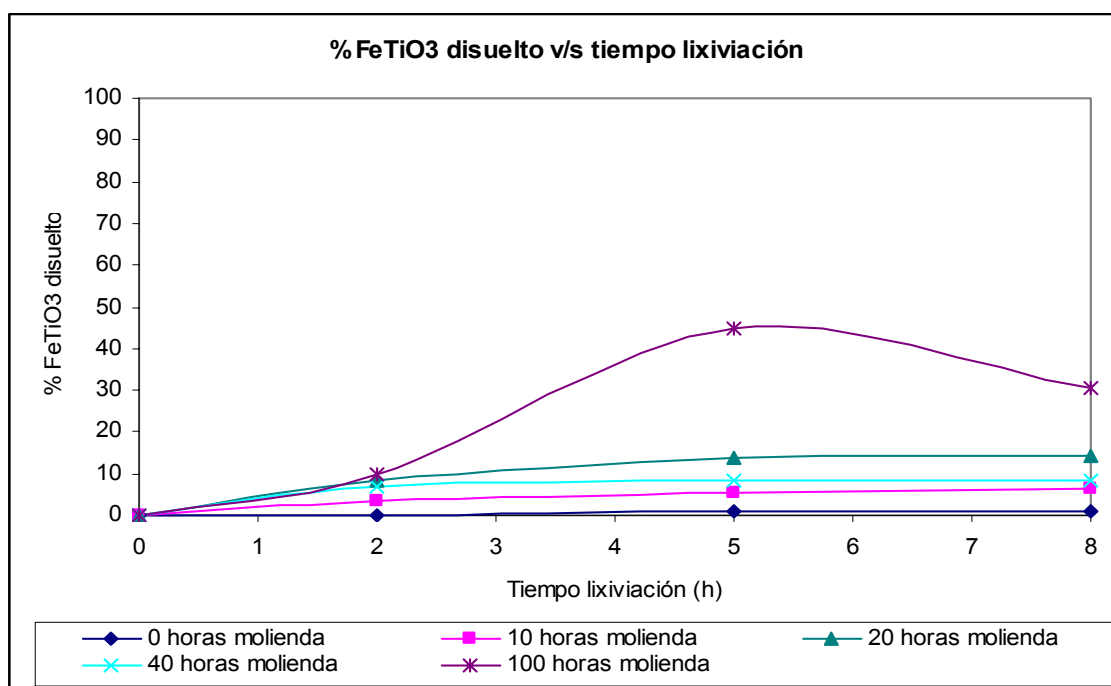


Figura No. 16 Porcentaje de disolución de ilmenita en las muestras lixiviadas en vaso de precipitados a $60\pm 5^{\circ}\text{C}$ por 2, 5 y 8 horas, en función del tiempo de molienda.

En la figura No. 17 se observa el porcentaje de Fe disuelto en cada una de las muestras que fueron sometidas al proceso de molienda mecánica y que posteriormente fueron lixiviadas por 2, 5 y 8 horas en vaso de precipitados a $60\pm 5^{\circ}\text{C}$.

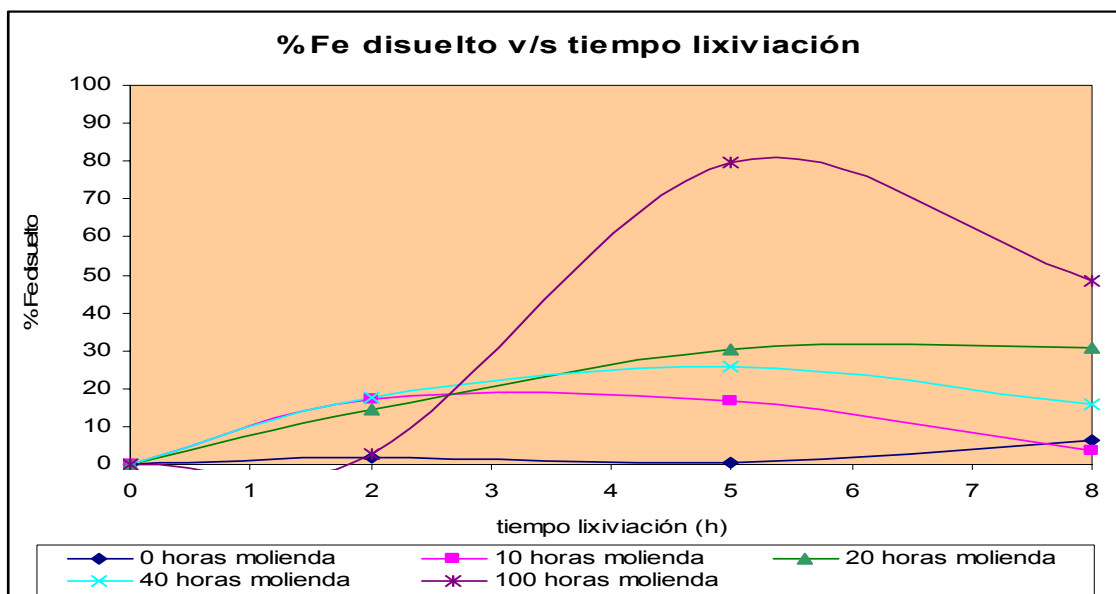


Figura No. 17 Porcentaje de disolución de Fe en las muestras lixiviadas en vaso de precipitados por 2, 5 y 8 horas a $60\pm 5^\circ\text{C}$ en función del tiempo de molienda.

En la figura No. 18 se presentan los resultados de lixiviación de ilmenita a partir de las muestras molidas por diferentes tiempos y lixiviadas por 2 horas en vaso de precipitados.

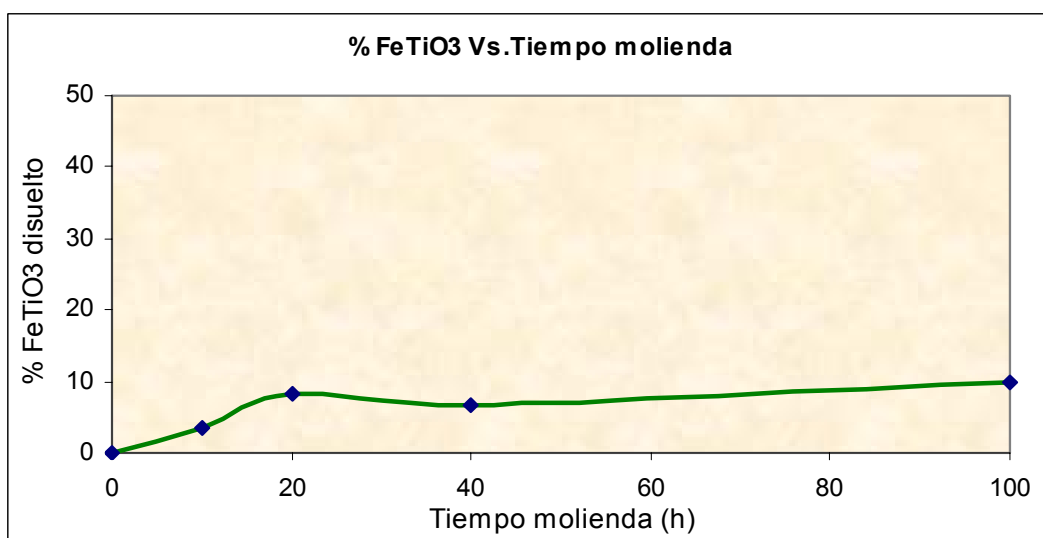


Figura No. 18 Muestras molidas por 0, 10, 20, 40 y 100 horas y lixiv. en vaso de precipitados por 2 horas. Temperatura de lixiviación: $60\pm 5^\circ\text{C}$.

Según la figura anterior efectivamente la molienda mecánica tiene influencia sobre la disolución de la ilmenita, la cual tiende a aumentar a medida que aumenta el tiempo de lixiviación, hasta registrarse un máximo de 9,89% en la muestra que fue molida por 100 horas.

En el anexo B se presentan los resultados de DRX para las colas de lixiviación.

Las figuras Nos. 19, 20, 21, 22 y 23 muestran la comparación de los difractogramas obtenidos para las colas de las muestras que fueron sometidas al proceso de molienda mecánica por 0, 10, 20, 40 y 100 horas y posteriormente lixiviadas en vaso de precipitados a $60\pm 5^{\circ}\text{C}$ por 2, 5 y 8 horas respectivamente. En estas figuras se observa la fase de interés, ilmenita, localizada a un valor de 2-theta de aproximadamente 32,86. adicionalmente se sigue observando la presencia de óxidos de hierro (hematina y magnetita), además de circón y también se insinúa la presencia de materiales amorfos que se manifiestan como ruido en los difractogramas.

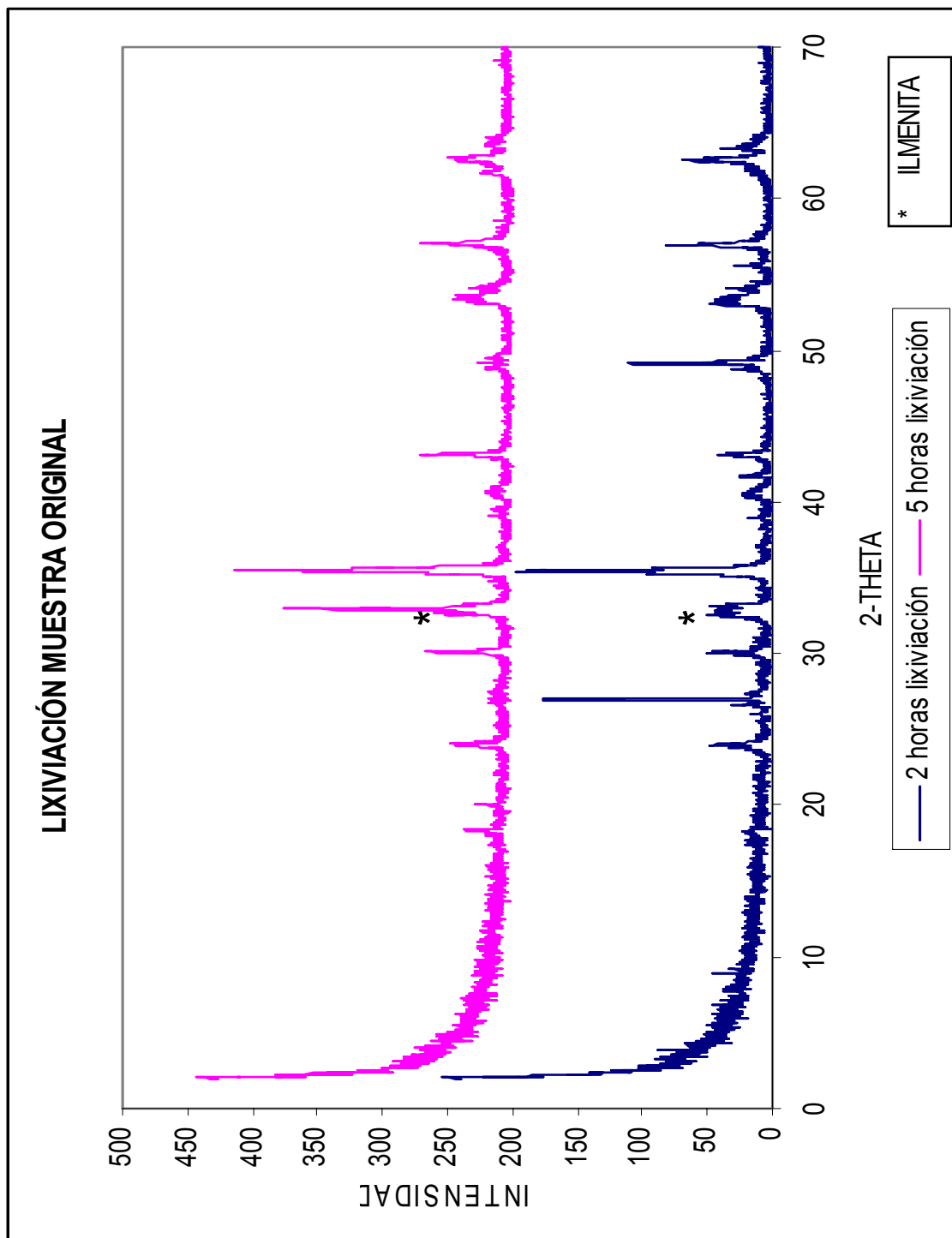


Figura No. 19 Difractogramas para la muestra original lixiviada por 2 y 5 horas en vaso de precipitados.

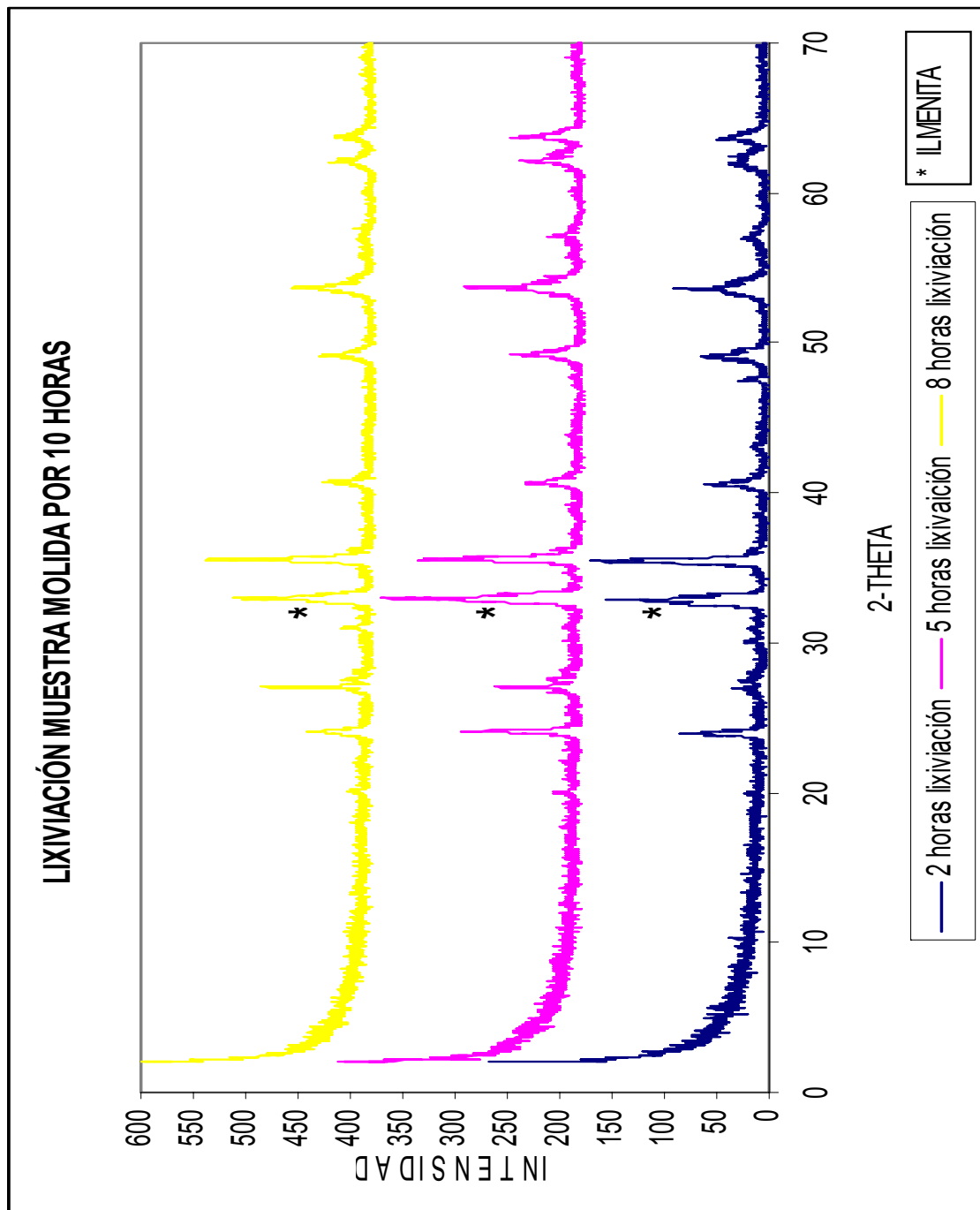


Figura No. 20 Difractogramas para la muestra molida por 10 horas y lixiviada por 2, 5 y 8 horas en vaso de precipitados.

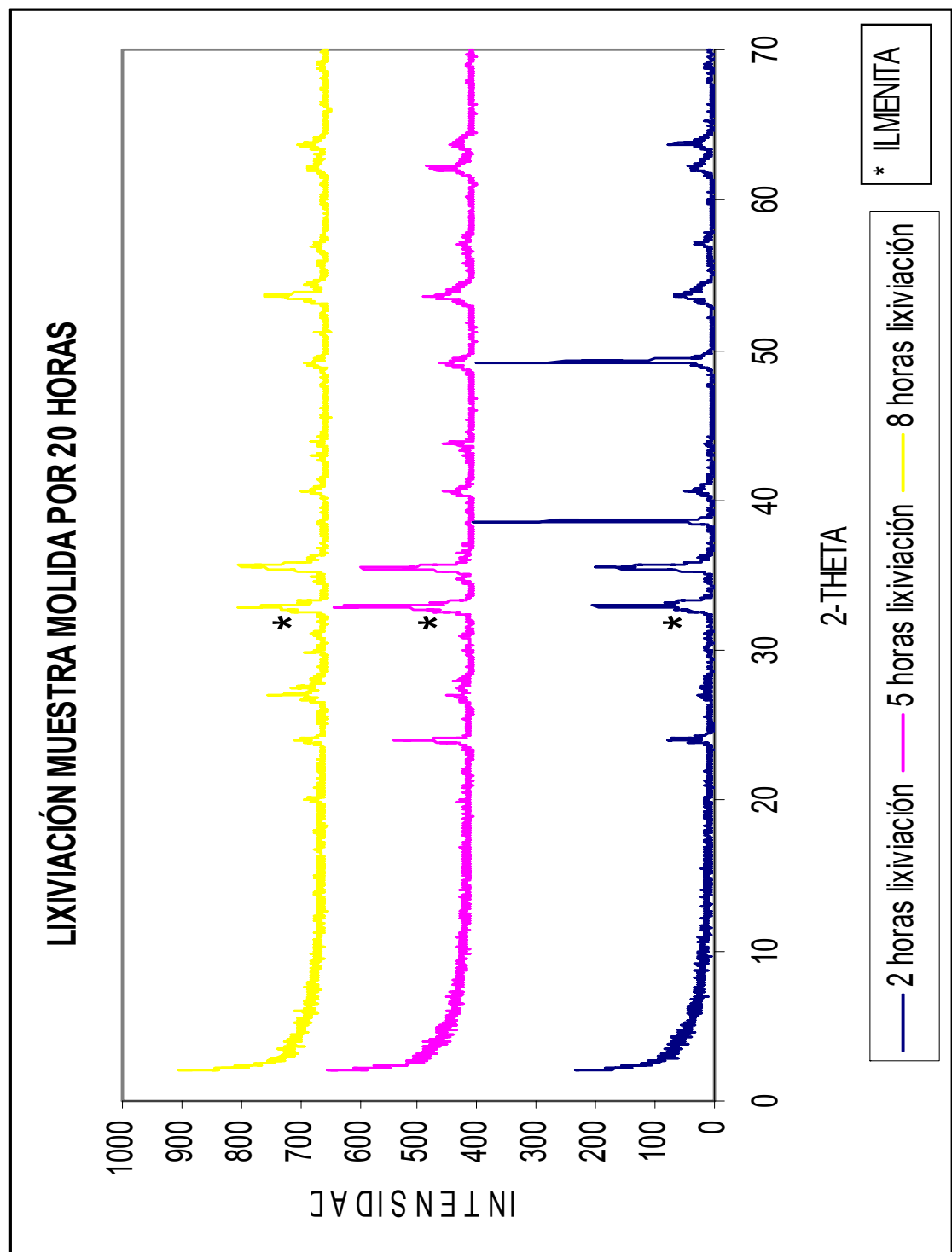


Figura No. 21 Difractogramas para la muestra molida por 20 horas y lixiviada por 2, 5 y 8 horas en vaso de precipitados.

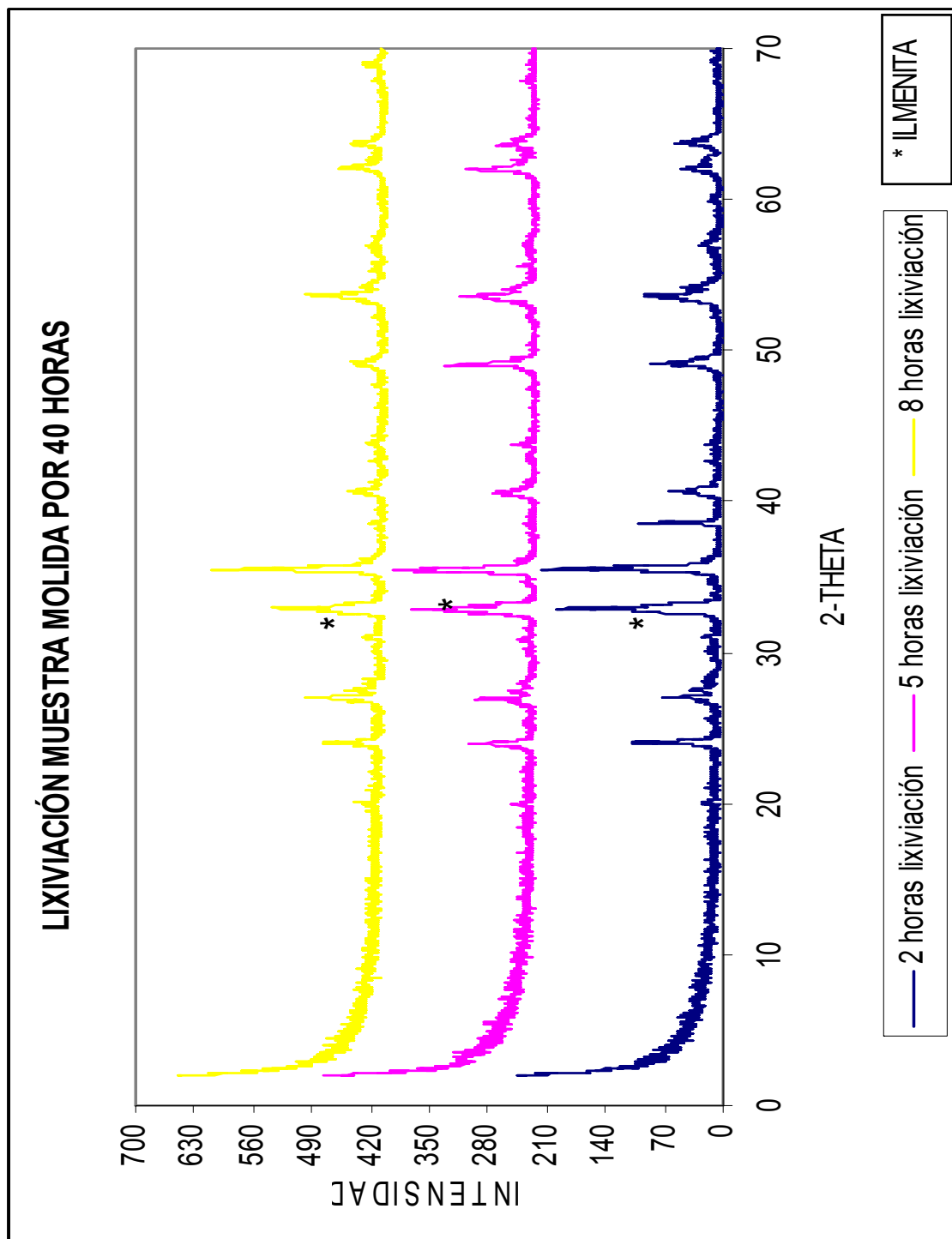


Figura No. 22 Difractogramas para la muestra molida por 40 horas y lixiviada por 2, 5 y 8 horas en vaso de precipitados.

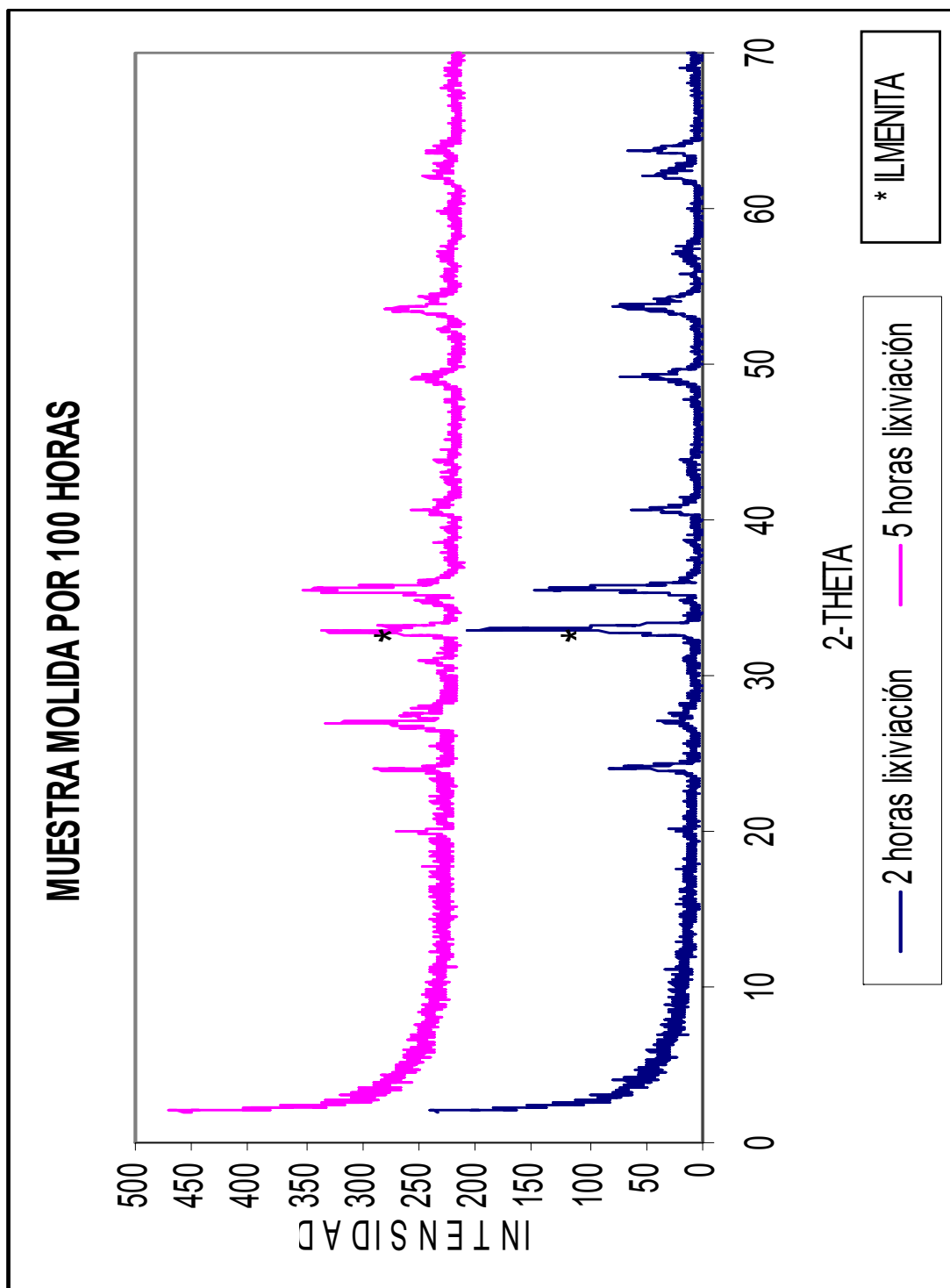


Figura No. 23 Difractogramas para la muestra molida por 100 horas y lixiviada por 2 y 5 horas en vaso de precipitados.

En la figura No. 24, se muestra la comparación entre las curvas de Tiempo de molienda Vs. Disolución de ilmenita, para los ensayos realizados en autoclave a $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ por 2 horas y en vaso de precipitados a $60\pm 5^{\circ}\text{C}$ por 2 horas, según los diferentes tiempos de molienda ensayados.

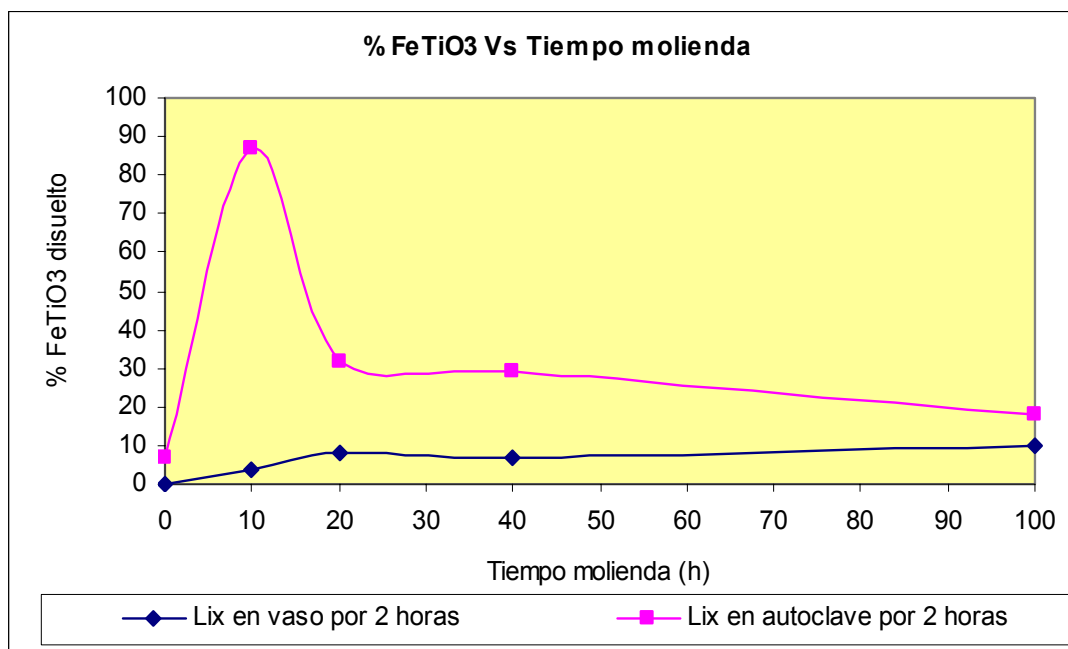


Figura No. 24 Porcentaje de disolución de ilmenita para las muestras lixiviadas en autoclave y vasos de precipitados por 2 horas, teniendo en cuenta el tiempo de molienda.

Según esta figura se observa que para cualquiera de los dos casos (autoclave o vaso de precipitados), es evidente un aumento en el porcentaje de disolución de la ilmenita para las pérdidas iniciales de molienda. Se puede notar que el proceso de disolución es mucho más efectivo para el mineral que fue molido por 10 horas y lixiviado por 2 horas en autoclave a $100\pm 5^{\circ}\text{C}$, ya que alcanza un porcentaje de disolución del 86,72%, mientras que para el mineral que fue lixiviado en vaso de precipitados por 2 horas a $60\pm 5^{\circ}\text{C}$, el porcentaje máximo de disolución lo presentó el mineral que fue molido por 100 horas, el cual fue de 9,89%. Estos resultados indican que en efecto la molienda mecánica, ejerce un notorio efecto sobre la

disolución de la ilmenita, especialmente con tiempos de molienda de alrededor de 10 horas. Tiempos de molienda más extensos no representa un incremento en la disolución de FeTiO_3 en autoclave, mientras su efecto es bastante marginal en el caso de la lixiviación en vaso de precipitados.

En la figura No. 25, se muestra el porcentaje de Fe disuelto para las muestras que fueron sometidas a diferentes tiempos de molienda y que posteriormente fueron lixiviadas por 2 horas, tanto en autoclave como en vaso de precipitados. se puede notar una disminución en el porcentaje de hierro disuelto cuando el mineral se somete a molienda por 20 horas.

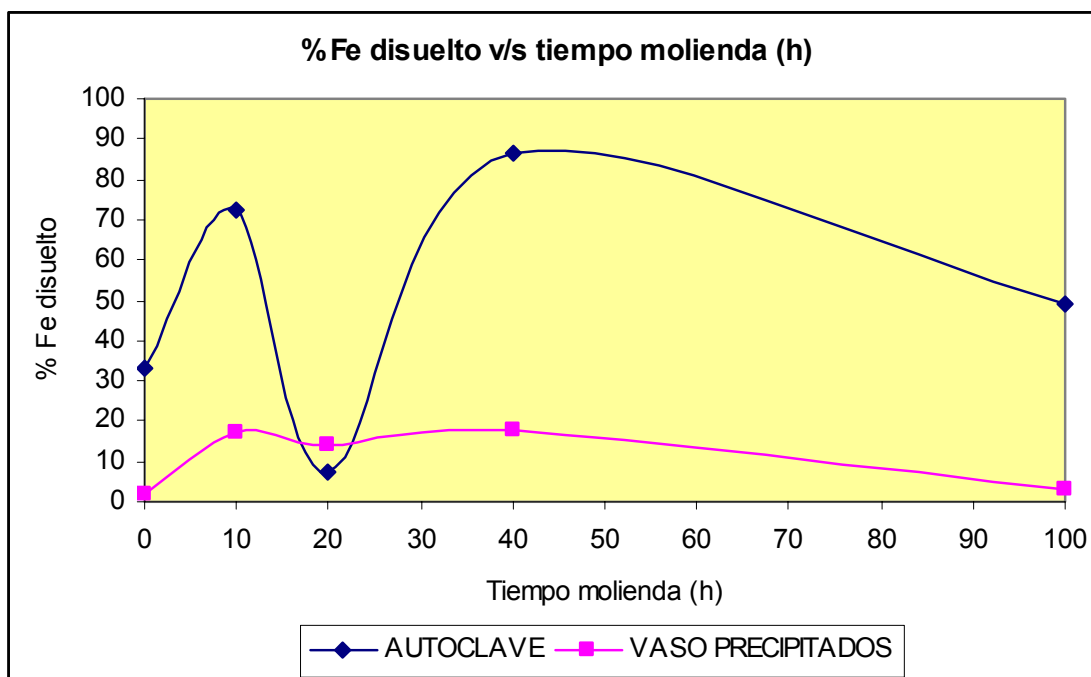


Figura No. 25 Porcentaje de disolución de Fe para las muestras lixiviadas en autoclave y vaso de precipitados, teniendo en cuenta el tiempo de molienda.

3.3. ANÁLISIS CINÉTICO

En la figura No. 26 se muestra el comportamiento en la lixiviación de las muestras molidas por 0, 10, 20, 40, 100 horas, en vaso de precipitados a $60 \pm 5^\circ\text{C}$ por 2, 5 y

8 horas elaborada teniendo en cuenta los datos que aparecen en la tabla del anexo C. La figura presenta los resultados de ajustar un posible modelo cinético de núcleo sin reaccionar a los datos de lixiviación, mediante la ecuación:

$$-\ln (1-\alpha) = kt$$

Donde α = fracción de disolución de ilmenita, gr ilmenita/gr muestra inicial

k = constante cinética, h^{-1}

t = tiempo de lixiviación, h

como se observa en la figura, los datos muestran un comportamiento acorde a este modelo solo hasta tiempos de molienda de 40 horas. Es evidente que para un tiempo de molienda de 100h el modelo cinético propuesto no es ajustable a los datos y por lo tanto es necesario hacer una investigación mas profunda de este aspecto.

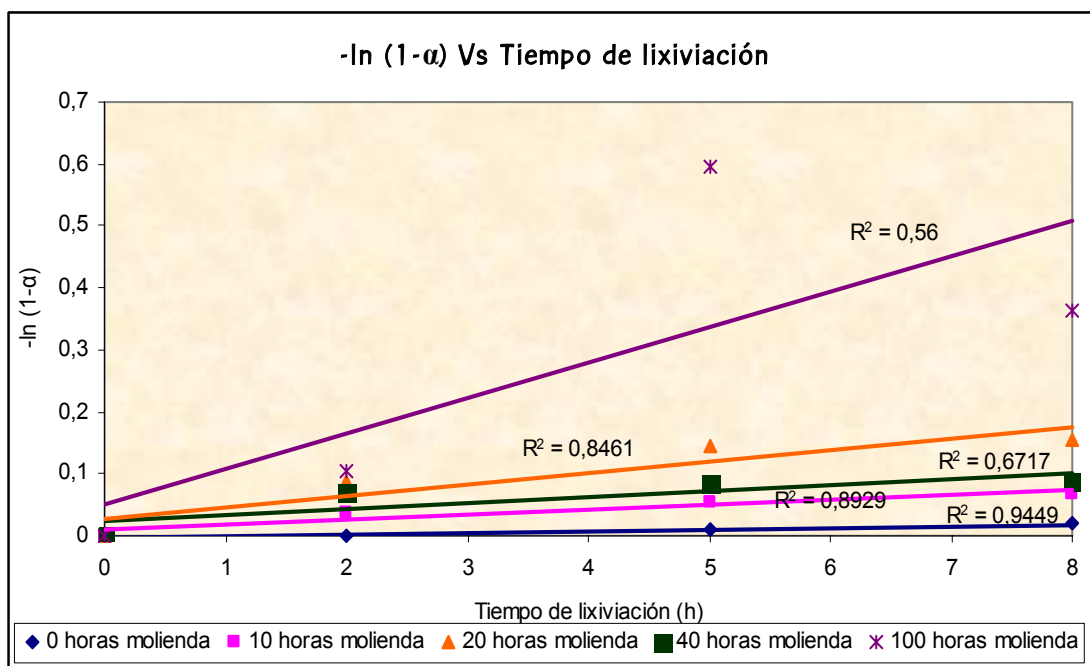


Figura No. 26 -ln (1-α) Vs. Tiempo de lixiviación (h) para las muestras con diferentes tiempos de molienda y lixiviadas en vaso de precipitados por 2, 5 y 8 horas.

3.4. COMPROBACIÓN DE TITANIO EN SOLUCIÓN

Resultado: A cada una de las muestras molidas por 0, 10, 20, 40 y 100 horas, e igualmente lixiviadas por 2, 5 y 8 horas cada una, se les aplicó el ensayo explicado anteriormente, con resultados satisfactorios, puesto que al realizar la prueba, se mostró un color amarillo o naranja en la solución, lo cual confirma la presencia del titanio.

El color para las muestras con tiempos de molienda de 0 y 10 horas fue amarillo, pero a medida que el tiempo de molienda fue aumentando, el color se tornó amarillo fuerte, hasta alcanzar un color naranja.

3.4.1. COMPROBACIÓN DE HIERRO EN SOLUCIÓN:

Resultado: Esta prueba también fue aplicada a todas las soluciones resultantes del proceso de lixiviación, obteniendo en todas ellas, presencia de hierro, el cual se manifiesta con un color azul oscuro intenso (azul de Prusia).

Mediante estos dos ensayos se pudo comprobar que efectivamente en las soluciones existía presencia de hierro y titanio, como consecuencia de la disolución realizada en medio ácido, utilizando H_2SO_4 .

3.5. INSPECCIÓN VISUAL DE LOS EFECTOS DE LA MOLIENDA MECÁNICA

Con el fin de conocer posibles cambios físicos del material sometido a molienda, se llevo a cabo un análisis visual de perímetro, redondez, área y factor de forma mediante un analizador de imágenes. Los registros que aparecen en las figuras No. 27, 28, 29, 30 y 31 fueron tomados mediante una cámara digital, los cuales

corresponden al mineral con 0, 10, 20, 40 y 100 horas de molienda respectivamente.



Figura No. 27. Muestra de mineral original (0 horas molienda)



Figura No. 28. Muestra de mineral con 10 horas de molienda



Figura No. 29. Muestra de mineral con 20 horas de molienda



Figura No. 30. Muestra de mineral con 40 horas de molienda



Figura No. 31. Muestra de mineral con 100 horas de molienda

En la tabla No. 11, se presentan los resultados obtenidos a partir de un barrido realizado en el analizador de imágenes a bajos aumentos (5X), y por medio del cual se tomaron dos fotografías de 2 campos de de cada muestra. Para realizar estas pruebas, se tomo una muestra del mineral, cada una con diferente tiempo de molienda (mineral original, 10, 20, 40 y 100 horas de molienda) y en cada una de las muestras se hizo un barrido de 5 campos, de los cuales se calculó el promedio señalado en la tabla No. 11.

En la tabla 11a, se muestra la clasificación de las partículas según la redondez para la cual se tuvo en cuenta el barrido correspondiente a los 5 campos, tomando como base 25 partículas analizadas, para el mineral original (0 horas de molienda).

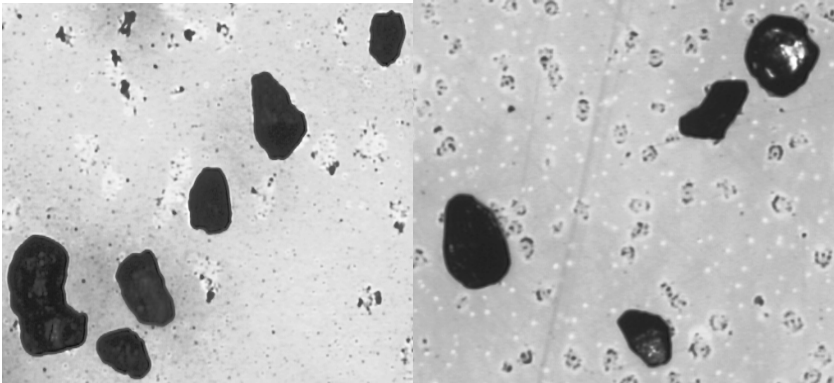
				
	Σ AREA (mm²)	Σ PERÍMETRO (mm)	Σ REDONDEZ	Σ FACTOR FORMA
	0,259	9,961	35,338	20,91
PROMEDIO	9,59E-3	0,3689	1,3088	0,774

Tabla No. 11 Promedio de los valores registrados para las 25 partículas analizadas en el barrido de los 5 campos para la muestra original.

CLASE	REDONDEZ	NUMERO	NUMERO (%)
1	0,90-1,00	0	0
2	1,00-1,15	13	52,00
3	1,15-1,30	10	40,00
4	1,30-1,45	2	8
5	1,45-1,60	0	0
6	1,60-1,75	0	0
7	1,75-1,90	0	0

Tabla No. 11a Clasificación de las partículas de la muestra original, según la redondez.

En la tabla No. 12 se presentan las fotografías de la muestra que fue sometida a proceso de molienda por 10 horas, tomadas a bajos aumentos (5X) mediante el analizador de imágenes, así mismo se encuentran los datos promedio de las características de área, perímetro, redondez y factor de forma de las 32 partículas tomadas en cuenta por los 5 campos analizados.

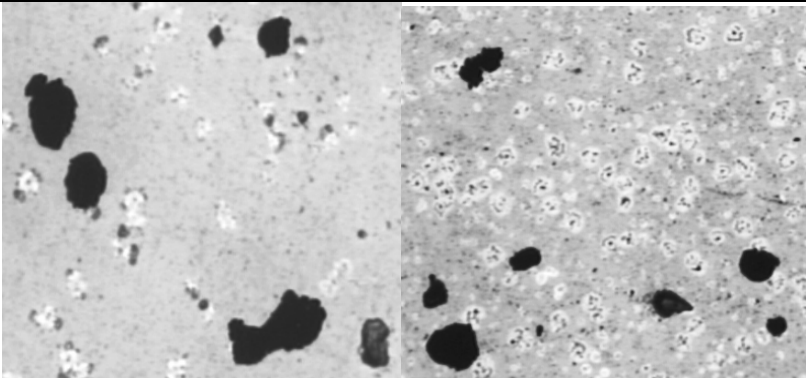
				
	Σ AREA (mm ²)	Σ PERÍMETRO (mm)	Σ REDONDEZ	Σ FACTOR FORMA
	0,089	5,778	39,711	21,476
PROMEDIO	0,00278	0,181	1,291	0,771

Tabla No. 12 Promedio de los valores registrados para las 32 partículas analizadas en el barrido de los 5 campos para la muestra con 10 horas de molienda.

La tabla 12a, clasifica las partículas según la redondez, y tiene en cuenta para esto que al hacer el barrido correspondiente en los 5 campos, se toman como base 32 partículas analizadas, para el mineral con 10 horas de molienda.

CLASE	REDONDEZ	NUMERO	NUMERO (%)
1	0,90-1,00	0	0
2	1,00-1,15	12	37,50
3	1,15-1,30	11	34,38
4	1,30-1,45	4	12,50
5	1,45-1,60	2	6,25
6	1,60-1,75	2	6,25
7	1,75-1,90	1	3,12

Tabla No. 12a Clasificación de las partículas de la muestra sometida a proceso de molienda por 10 horas, según la redondez.

En la tabla No. 13 se presentan 2 registros fotográficos de la muestra molida por 20 horas, tomados a través del analizador de imágenes a bajos aumentos (5X), igualmente se presentan los datos promedio de las 31 partículas analizadas mediante los 5 campos de barrido.

La tabla 13a, clasifica las partículas según la redondez, y tiene en cuenta para esto que al hacer el barrido correspondiente en los 5 campos, se toman como base 31 partículas analizadas, para el mineral con 20 horas de molienda).

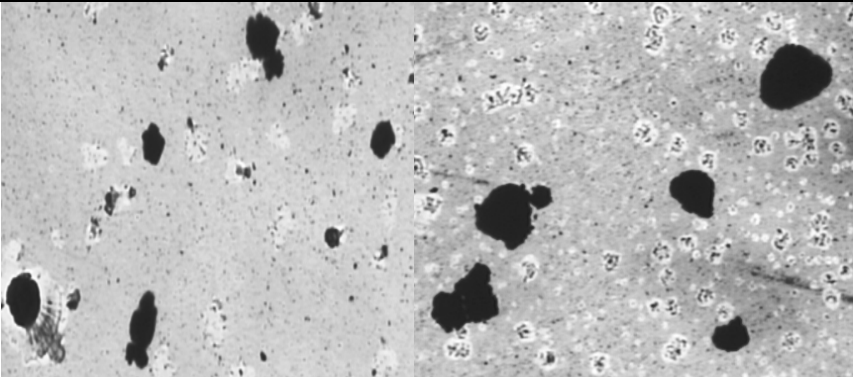
				
	Σ AREA (mm ²)	Σ PERÍMETRO (mm)	Σ REDONDEZ	Σ FACTOR FORMA
	0,171	8,847	42,929	21,93
PROMEDIO	5,516E-3	0,285	1,385	0,707

Tabla No. 13 Promedio de los valores registrados para las 31 partículas analizadas en el barrido de los 5 campos para la muestra con 20 horas de molienda.

CLASE	REDONDEZ	NUMERO	NUMERO (%)
1	0,90-1,00	0	0
2	1,00-1,15	7	24,24
3	1,15-1,30	12	41,38
4	1,30-1,45	1	3,45
5	1,45-1,60	3	10,34
6	1,60-1,75	2	6,90
7	1,75-1,90	4	13,79

Tabla No. 13a Clasificación de las partículas de la muestra sometida a proceso de molienda por 20 horas, según la redondez.

En la tabla No. 14 se presentan las fotografías de la muestra que fue sometida a proceso de molienda por 40 horas, tomadas a bajos aumentos (5X) mediante el analizador de imágenes, así mismo se encuentran los datos promedio de las características de área, perímetro, redondez y factor de forma de las 33 partículas tomadas en cuenta por los 5 campos analizados.

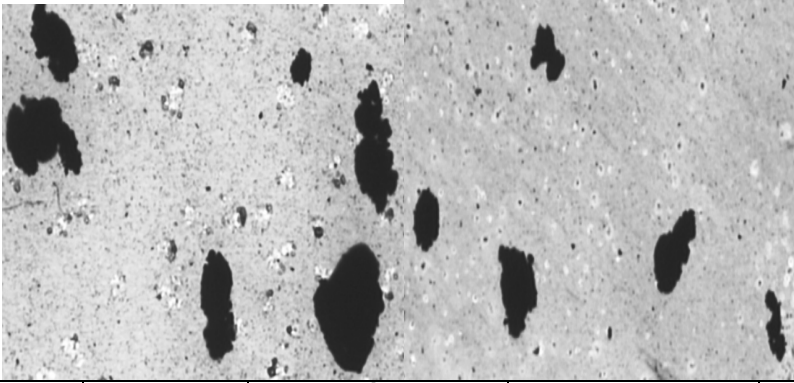
				
	Σ AREA (mm ²)	Σ PERÍMETRO (mm)	Σ REDONDEZ	Σ FACTOR FORMA
	0,15	8,551	46,892	22,859
PROMEDIO	4,54E-3	0,259	1,421	0,693

Tabla No. 14 Promedio de los valores registrados para las 33 partículas analizadas en el barrido de los 5 campos para la muestra con 40 horas de molienda.

La tabla 14a, clasifica las partículas según la redondez, y tiene en cuenta para esto que al hacer el barrido correspondiente en los 5 campos, se toman como base 33 partículas analizadas, para el mineral con 40 horas de molienda.

CLASE	REDONDEZ	NUMERO	NUMERO (%)
1	0,90-1,00	0	0
2	1,00-1,15	9	29,03
3	1,15-1,30	7	22,58
4	1,30-1,45	1	3,23
5	1,45-1,60	8	25,80
6	1,60-1,75	5	16,13
7	1,75-1,90	1	3,23

Tabla 14a Clasificación de las partículas de la muestra sometida a proceso de molienda por 40 horas, según la redondez.

En la tabla No. 15 se presentan las fotografías de la muestra que fue sometida a proceso de molienda por 100 horas, tomadas a bajos aumentos (5X) mediante el analizador de imágenes, así mismo se encuentran los datos promedio de las características de área, perímetro, redondez y factor de forma de las 24 partículas tomadas en cuenta por los 5 campos analizados.

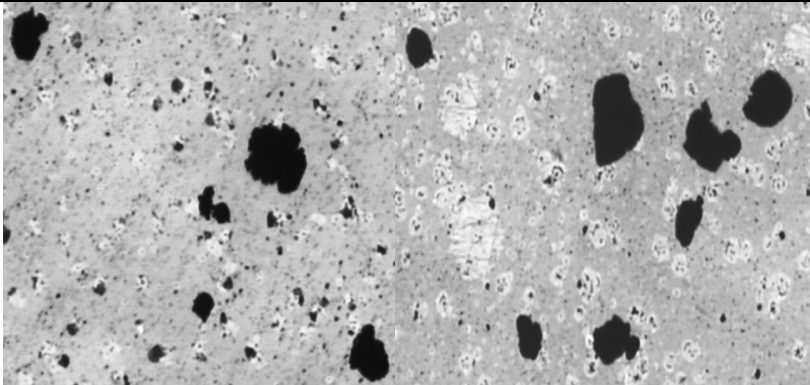
				
	Σ AREA (mm ²)	Σ PERÍMETRO (mm)	Σ REDONDEZ	Σ FACTOR FORMA
	0,106	6,203	32,516	14,808
PROMEDIO	4,417E-3	0,258	1,355	0,617

Tabla No. 15 Promedio de los valores registrados para las 24 partículas analizadas en el barrido de los 5 campos para la muestra con 100 horas de molienda.

La tabla 15a, clasifica las partículas según la redondez, y tiene en cuenta para esto que al hacer el barrido correspondiente en los 5 campos, se toman como base 24 partículas analizadas, para el mineral con 100 horas de molienda.

CLASE	REDONDEZ	NUMERO	NUMERO (%)
1	0,90-1,00	0	0
2	1,00-1,15	3	13,04
3	1,15-1,30	10	43,49
4	1,30-1,45	4	17,39
5	1,45-1,60	3	13,04
6	1,60-1,75	3	13,04
7	1,75-1,90	0	0

Tabla 15a Clasificación de las partículas de la muestra sometida a proceso de molienda por 100 horas, según la redondez.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. MOLIENDA MECÁNICA:

De acuerdo con los resultados la molienda mecánica en las muestras de arena, ejerce plenamente un cambio en las partículas, reflejado en su disminución de tamaño. Este efecto es observado, incluso a simple vista, teniendo en cuenta las figuras 27, 28, 29, 30 y 31, y los análisis de imágenes realizados.

Mediante la técnica de análisis visual realizada en el analizador de imágenes, fue posible conocer aspectos de las partículas para cada una de las muestras con diferentes tiempos de molienda. Se pudo observar que el tamaño de las partículas disminuye y aquellos pierden la forma inicial. Se evaluó el factor de forma que varía en el rango entre 0 y 1, siendo asignado el valor de 1 para las partículas con menor grado de irregularidad (su forma es mas regular). Los valores del factor de forma señalados en las tablas 11, 12, 13, 14 y 15 tienen un comportamiento decreciente, lo cual indica que a medida que aumenta el tiempo de molienda, la partícula va adquiriendo formas mas irregulares, producto de las colisiones generadas entre partículas y entre cuerpos moledores. Este es un indicio de que las partículas están siendo sometidas a fracturamiento y que su disminución de tamaño no obedece a efectos de fricción.

De acuerdo con la Figura No. 10, en la que se muestra la superposición de los difractogramas para los diferentes tiempos de molienda (0, 10, 20, 40 y 100 horas), y teniendo en cuenta las fases encontradas para cada una de las muestras, es evidente la presencia de ilmenita en todas ellas.

Hay evidencia, sin embargo de la aparición de algunas fases amorfas que se manifiesta como ruido en los difractogramas. Estas fases amorfas, probablemente

inducidas en la molienda mecánica, podrían considerarse como factores que influyen en el proceso de lixiviación del mineral.

4.2. LIXIVIACIÓN:

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para las muestras lixiviadas en autoclave por 2 horas a $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ de la tabla No. 9 y la Figura No. 11, se evidencia un aumento considerable en el porcentaje de disolución de la ilmenita, el cual llega a un valor máximo de 86,72% y se registra en la muestra de mineral que fue molido por 10 horas y lixiviado por 2 horas. Para el mineral que fue molido por 20 horas el porcentaje de disolución de ilmenita también aumenta hasta 31,86%; El mineral que fue molido por 40 horas registra un porcentaje de disolución de ilmenita del 29,30%; y finalmente para el mineral que fue molido por 100 horas se obtiene un porcentaje de disolución del 18,22%. Estos resultados podrían indicar que el tiempo óptimo de molienda mecánica sobre el mineral es de 10 horas para lograr un aumento significativo en su nivel de disolución y lixiviación. Según los resultados de hierro disuelto se podría intuir que la activación mecánica se produce no solo sobre el mineral de titanio (FeTiO_3), sino sobre los demás minerales de hierro (como magnetita y hematina), haciendo que éstos sean mas propensos a disolverse. Una manera de evidenciar este fenómeno, podría ser la observación de la pérdida de peso del mineral después de ser lixiviado sigue aumentando progresivamente a pesar de que el titanio no muestra un aumento en su disolución. Así muy posiblemente existe un mayor porcentaje de disolución de hierro, y esta sea mucho más grande que la disolución de Ti.

En el caso del porcentaje de disolución del Fe para las muestras lixiviadas en autoclave por 2 horas a $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ y teniendo en cuenta los datos reportados en la Tabla No. 9 y la figura No. 13, se puede observar que el porcentaje de disolución del Fe presenta 2 valores máximos de 72,42% y 86,65% para las muestras que fueron molidas por 10 y 20 horas respectivamente, lo cual indica que el mineral de

hierro se ve enormemente favorecido por el proceso de molienda mecánica, originando así porcentajes de disolución altos. En la grafica No. 13, se observa una caída en el porcentaje de disolución del hierro para la muestra molida por 20 horas, lo cual podría indicar, que para este tiempo de molienda, el mineral se transforme o se pasive y presente menores valores de disolución. Este suceso ocurre de manera muy similar para el caso de la disolución de la ilmenita.

Para los resultados obtenidos en la lixiviación realizada en vaso de precipitados, tabla No. 10, y tomando en cuenta la figura No. 15 y 16, se puede observar que también hay un efecto positivo de la molienda mecánica sobre el mineral en el proceso de lixiviación. Se evidencia que el porcentaje de disolución aumenta con el tiempo de molienda, y aumenta con el tiempo de disolución. Es así como se observa que para el mineral molido por 100 horas y lixiviado por 5 horas se registra el mayor porcentaje de disolución del titanio el cual es del 44,87%.

Como era de esperarse la lixiviación realizada en vaso de precipitados no mostró la misma eficiencia que la disolución llevada a cabo en autoclave. Sin embargo, para ambos casos se puso en evidencia el efecto que ejerce la molienda mecánica en el mineral durante el proceso de lixiviación, ya que de cualquier manera se registran valores de porcentajes de disolución de ilmenita para cada uno de los casos mas altos que los que se registraron para el mineral original (0 horas de molienda).

Otro factor importante en la disolución de la ilmenita, es según investigaciones anteriores la reactividad química del mineral, la cual se ve modificada por la molienda mecánica. La reactividad química del mineral aumenta con el tiempo de molienda, puesto que las colisiones generadas entre bolas y partículas, crean no solo disminución en el tamaño de las partículas, sino que probablemente también induce un aumento en el porcentaje de fases amorfas presentes en la muestra. También ha sido sugerido que la molienda mecánica induce defectos

estructurales, que provocan una distorsión en la red cristalina y crean así sitios energéticamente favorables para que ocurra la reacción de disolución más rápidamente. Análisis realizados por otros autores¹¹, señalan que para tiempos extensos de molienda, se incrementa la reactividad química en el mineral.

La presencia de elevada concentración de hierro en la solución de lixiviación también podría causar efectos de co-precipitación, con la subsiguiente disminución de elementos disueltos como el titanio.

CONCLUSIONES

1. La disolución de ilmenita proveniente de arenas negras en una solución de ácido sulfúrico, mostró un aumento significativo como efecto de la molienda de alta energía que fue realizada sobre el mineral. El porcentaje de disolución de titanio más alto (86,72%) se registro en la muestra que fue molida por 10 horas y que posteriormente fue lixiviada por 2 horas, en autoclave a 100 ± 5 , lo cual representa un aumento del 80% con relación a la muestra de mineral que o fue sometida a molienda mecánica. Por medio del proceso realizado en vaso de precipitados, se llegó a registrar un valor máximo de disolución de titanio para la muestra que fue molida por 100 horas y posteriormente lixiviada por 5 horas a $60\pm 5^\circ$, el cual fue del 44,87%. Esto representa también un aumento significativo del nivel de disolución por efecto de la molienda de aproximadamente el 45% cuando la lixiviación se realizo en vaso de precipitados.
2. De acuerdo con los resultados de la investigación, aparentemente existe una disminución en el nivel de disolución de la ilmenita cuando el mineral se somete a tiempos prolongados de molienda mecánica. La pasivación de superficies, la aparición de nuevas fases, o la co-precipitación de hierro y titanio podrían ser factores adicionales a considerar en un análisis más exhaustivo de los efectos de la molienda mecánica sobre la lixiviación de estos minerales.
3. No se descarta la posible influencia de otros minerales presentes en el concentrado sobre la disolución de la ilmenita. Los resultados de este estudio mostraron una efectiva disolución de la ilmenita, que podría tal vez ser mayor, si no se tuvieran posibles interferencias de otros elementos ó fases mineralógicas durante el proceso de lixiviación.

4. Por medio de este trabajo de investigación se logra un avance en el estudio de la técnica de activación mecánica aplicada a minerales pesados provenientes de arenas negras, y además en la posibilidad de aprovechar estos minerales colombianos de gran interés económico.
5. En el aspecto físico, la molienda mecánica produce un fracturamiento progresivo de las partículas, produciendo superficies nuevas y activas para su disolución, según se evidenció con el análisis de imágenes realizado.
6. los datos de lixiviación no se comportaron según el modelo sencillo de núcleo sin reaccionar por tiempos prolongados de molienda del mineral. En este sentido, es altamente recomendable efectuar un análisis cinético específico de la lixiviación de los concentrados, conociendo previamente con más seguridad las posibles transformaciones mineralógicas inducidas por la molienda mecánica.
7. Muy posiblemente el incremento observado en la disolución inicial de titanio radica básicamente en la reactividad química, la cual es inducida por molienda de alta energía y que se encuentra asociada a la disminución del tamaño de las partículas, a los defectos estructurales y altos niveles de distorsión en la red, que son producidos mediante tratamientos mecánicos.

RECOMENDACIONES

- 1.** Con el fin de dilucidar la aparente disminución del titanio y del hierro disueltos cuando el mineral se ha sometido a tiempos prolongados de lixiviación sería altamente recomendable continuar la investigación, incluyendo una completa caracterización química y mineralógica cuantitativa de las colas de la lixiviación, efectuando los balances de masa correspondientes para estos dos elementos.
- 2.** Se recomienda realizar ensayos de lixiviación tomando muestras periódicas para poder efectuar un estudio cinético completo, que permita conocer a que modelos pertenecen los comportamientos dados por cada una de las muestras.
- 3.** Se recomienda realizar un análisis que permita identificar las fases encontradas por medio de los ensayos de difracción de rayos x, para poder darles un seguimiento y conocer el comportamiento de cada una de ellas.
- 4.** Se recomienda hacer pruebas de lixiviación en autoclave a diferentes temperaturas de lixiviación con muestras molidas por diferentes tiempos, con el fin de evaluar el efecto combinado de estos parámetros y su posible influencia en la disolución del mineral de interés.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ESPITIA, Carlos E. Situación actual de exploración y aprovechamiento de minerales pesados en Colombia. Ingeominas. 2003.
2. Kothari, N. C. International Journal of Mineral Processing. Recent developments in processing ilmenite for titanium. Amsterdam. 1974. Pág. 287.
3. HURLBUT, Cornelius. KLEIN, Cornelis. Manual de Mineralogía de Danna. Barcelona. 2 edición. 1985.
4. HABASHI, Fathi. Principles of Extractive Metallurgy. Laval University, Quebec City, Canadá. Volúmen 2. 1970.
5. DONNEL EISENMANN, Matthew. Elutriation technology in heavy mineral separations. Estados Unidos. 1999.
6. PFANNENSTIEL, Eric. Impossible to measure ph applications in the organic pigments industry. Estados Unidos. 2000. Pág 1-11.
7. ESTEBAN, Miguel. DOMIC, Mihovilovic. Hidrometalurgia- Fundamentos, procesos y aplicaciones. Chile.
8. C. Suryanarayana. "Mechanical alloying and milling". Progress in Materials Science, 46. 2001.

9. WELHAM, N. J; LLEWELLYN, D, J. Materials Engineering. Vol. 11, No. 9. Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite. Australia. 1998. Pág 827-841.
10. ZAUSCHER VERGARA, Fernando. Manual para el laboratorio de análisis cualitativo. UIS. 1991.
11. CAMPBELL, J. S; CHEN, Y; WANG, G. M; Williams, J.S. Materials and Science and Engineering. Increased dissolution of ilmenite induced by high-energy ball milling. Australia. 1999. Pág 485-490.
12. <http://www.uned.es/cristamine/inicio.htm>
13. U. S. Enviromental protection Agency. “ Titanium Tetrachloride production by the chloride ilmenite process”. Diciembre. 1995.
14. <http://www.millenniumchem.com> (titanium dioxide manufacturing process millenium chemical corporation). Sept. 23 2003.

BIBLIOGRAFÍA

BERMUDEZ Lugo, Omayra. The mineral industry of Colombia. U.S. Geological Survey minerals yearbook. 2000. (<http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/country/2000/9507000.pdf>).

C. Suryanarayana. "Mechanical alloying and milling". Progress in Materials Science, 46. 2001.

CAMPBELL, J. S; CHEN, Y; WANG, G. M; WILLIAMS, J.S. Materials and Science and Engineering. Increased dissolution of ilmenite induced by high-energy ball milling. Australia. 1999. Pág 485-490.

CHEN, Y; HWANG, T; WILLIAMS, J. S. Ball milling induced low-temperature carbothermic reduction of ilmenite. Materials Letters. Australia. Septiembre 1996. Pág. 55-58.

CHEN, Y; MARSH, M; NINHAM, B; WILLIAMS, J. S. Production of rutile from ilmenite by room temperature ball-milling-induced sulphurisation reaction. Journal of Alloys and Compounds. Australia. Junio 1996. Pág. 54-58.

DAVIS, Franklin T. Unit Process in hydrometallurgy. International symposium committee. Vol. 24. New York.

DONNEL EISENMANN, Matthew. Elutriation technology in heavy mineral separations. Estados Unidos. 1999.

ESPITIA, Carlos E. Situación actual de exploración y aprovechamiento de minerales pesados en Colombia. Ingeominas. Colombia. 2003.

ESTEBAN, Miguel. DOMIC, Mihovilovic. Hidrometalurgia- Fundamentos, procesos y aplicaciones. Chile.

Estudio de aprovechamiento y potencialidad de los depósitos detríticos de minerales pesados de la zona de piloto de puerto Colombia (Atlántico). Ingeominas. Enero 10 de 1999.

GAMBOGI, Joseph M. U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries. Enero 1999.

HABASHI, Fathi. Principles of Extractive Metallurgy. Laval University, Quebec City, Canadá. Volúmen 2. 1970.

HABASHI, Fathi. Principles of Extractive Metallurgy. Laval University, Quebec City, Canadá. Volúmen 3. 1970.

HAYWARD, Carle. An outline of metallurgical practice. 3 edición. United States of América. 1962.

HEDRICK, James B. Rare earths. (http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earth/raremybol.pdf).

HURLBUT, Cornelius. KLEIN, Cornelis. Manual de Mineralogía de Dana. Barcelona. 2 edición. 1985.

KERR, A; WELHAM, N. J; WILLIS, P. E. Ambient Temperature Formation of an Alumina-Titanium Carbide-Metal Ceramic. Journal of the European Ceramic Society 18 1998. Pag. 701-708.

Kothari, N. C. International Journal of Mineral Processing. Recent developments in processing ilmenite for titanium. Amsterdam. 1974. pags 287.

LEVENSPIEL, Octave. Ingeniería de las reacciones químicas. Departamento de Ingeniería Química de la Universidad del Estado de Oregón. Editorial Reverté. España. 1988.

PFANNENSTIEL, Eric. Impossible to measure ph applications in the organic pigments industry. Estados Unidos. 2000. Pág 1-11.

QUINTERO PÉREZ, Javier C. Procedimiento experimental para la obtención de muestras de concentrados de minerales pesados utilizando espirales. 2001.

SMITH, William Fortune. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. Madrid. 1993.

U. S. Enviromental protection Agency. “ Titanium Tetrachloride production by the chloride ilmenite process”. Diciembre. 1995.

WELHAM, N. J; LLEWELLYN, D, J. Materials Engineering. Vol. 11, No. 9. Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite. Australia. 1998. Pág 827-841.

ZAUSCHER VERGARA, Fernando. Manual para el laboratorio de análisis cualitativo. UIS. 1991.

<http://www.adi.uam.es/docencia/elementos/spv21/sinmarcos/elementos/ti.html>

<http://www.pdvsa.com/lexico/museo/minerales/titanio.htm>

<http://www.millenniumchem.com> (titanium dioxide manufacturing process millenium chemical corporation). Sept. 23 2003.

<http://www.uclm.es/profesorado/afantinolo/Docencia/Avanzada/grupo4/Tras-grupo4.pdf>

http://www.huntsman.com/tioxide/Media/Manufactures_and_Generals_Properties.pdf.

http://huntsman.com/tioxide/Media/Huevla_2003_RC_Report__Declmedioambiental2003_.pdf

ANEXO A

DIFRACTOGRAMAS: MUESTRAS MOLIDAS POR DIFERENTES TIEMPOS DE MOLIENDA.

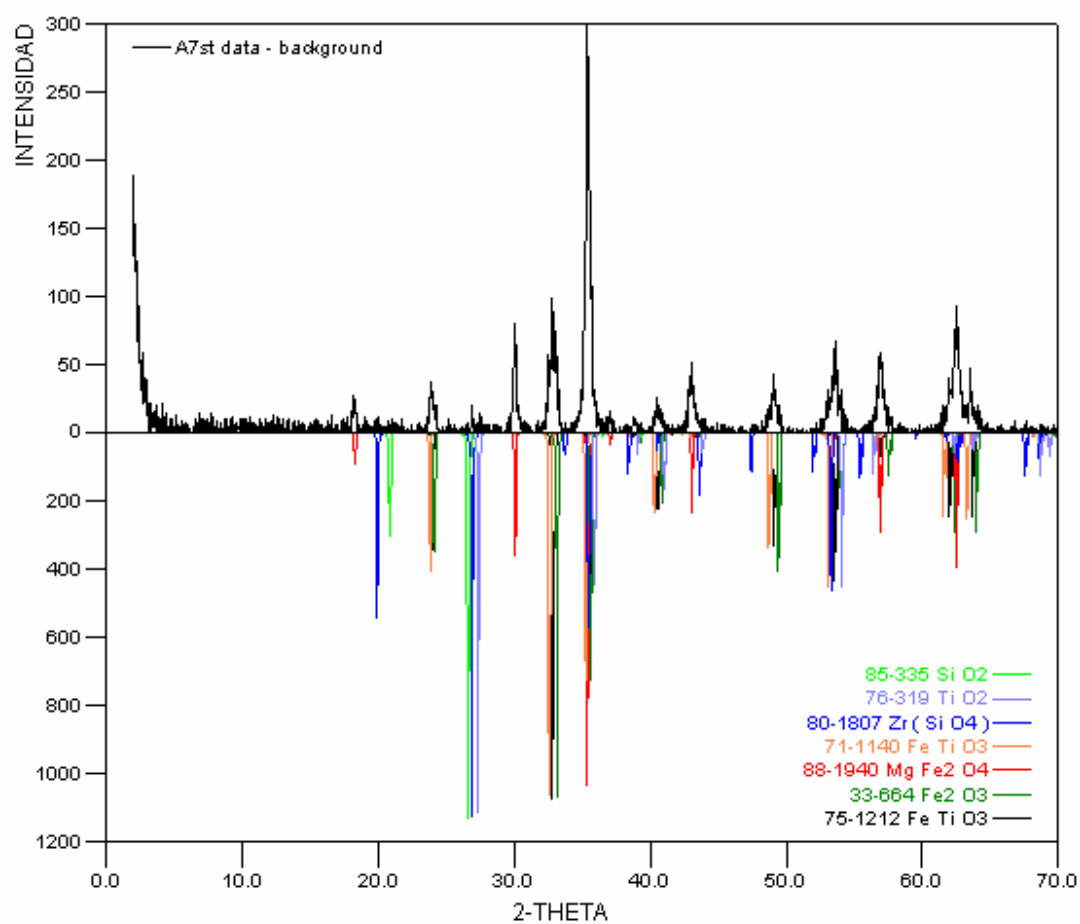


Figura No. 32. Difractograma de la muestra molida por 10 horas.

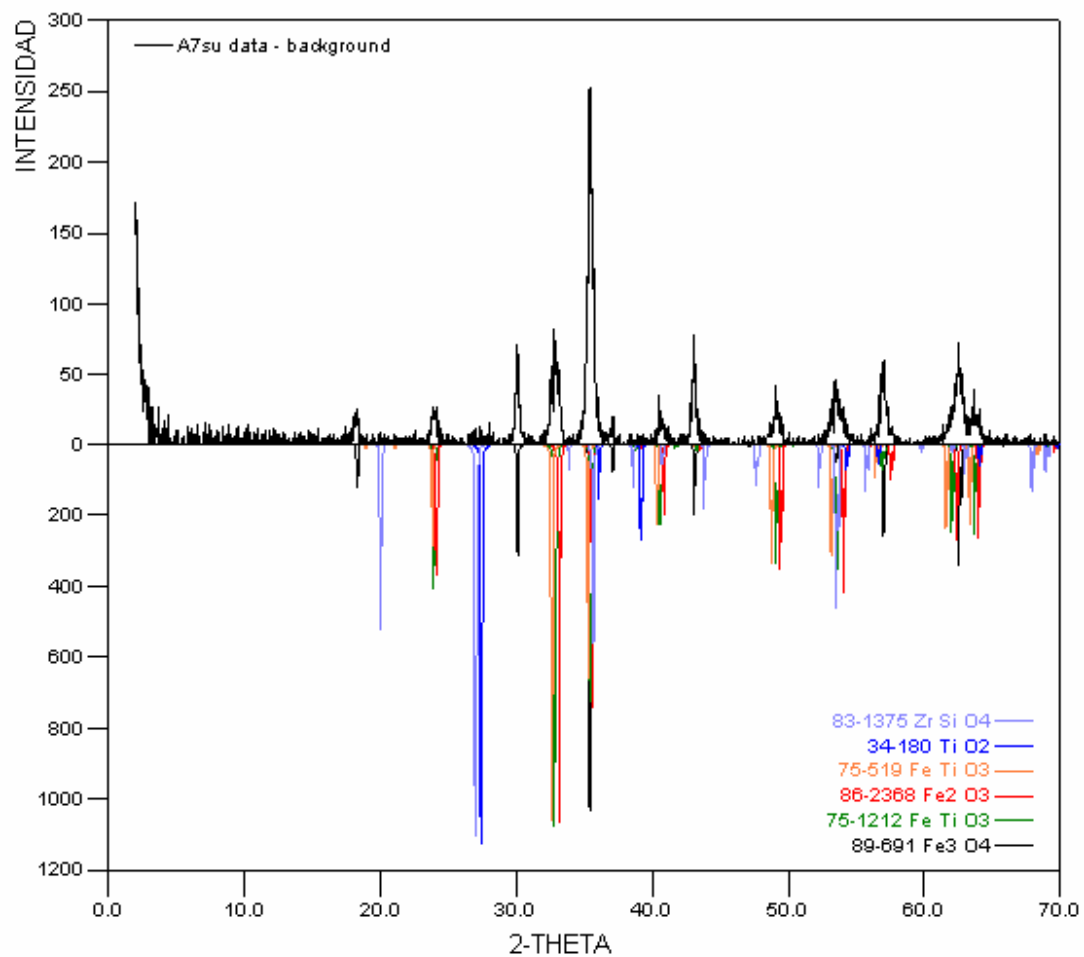


Figura No. 33. Difractograma de la muestra molida por 20 horas.

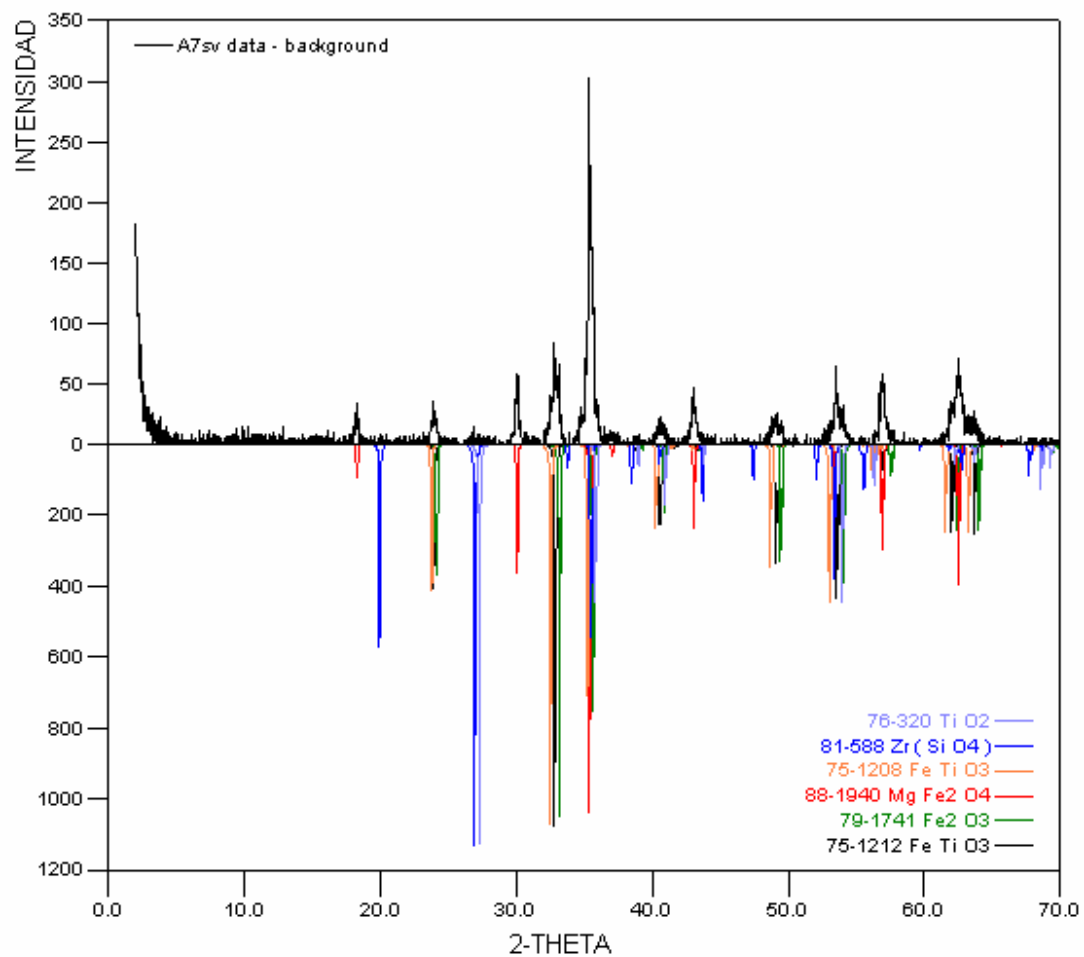


Figura No. 34. Difractograma de la muestra molida por 40 horas.

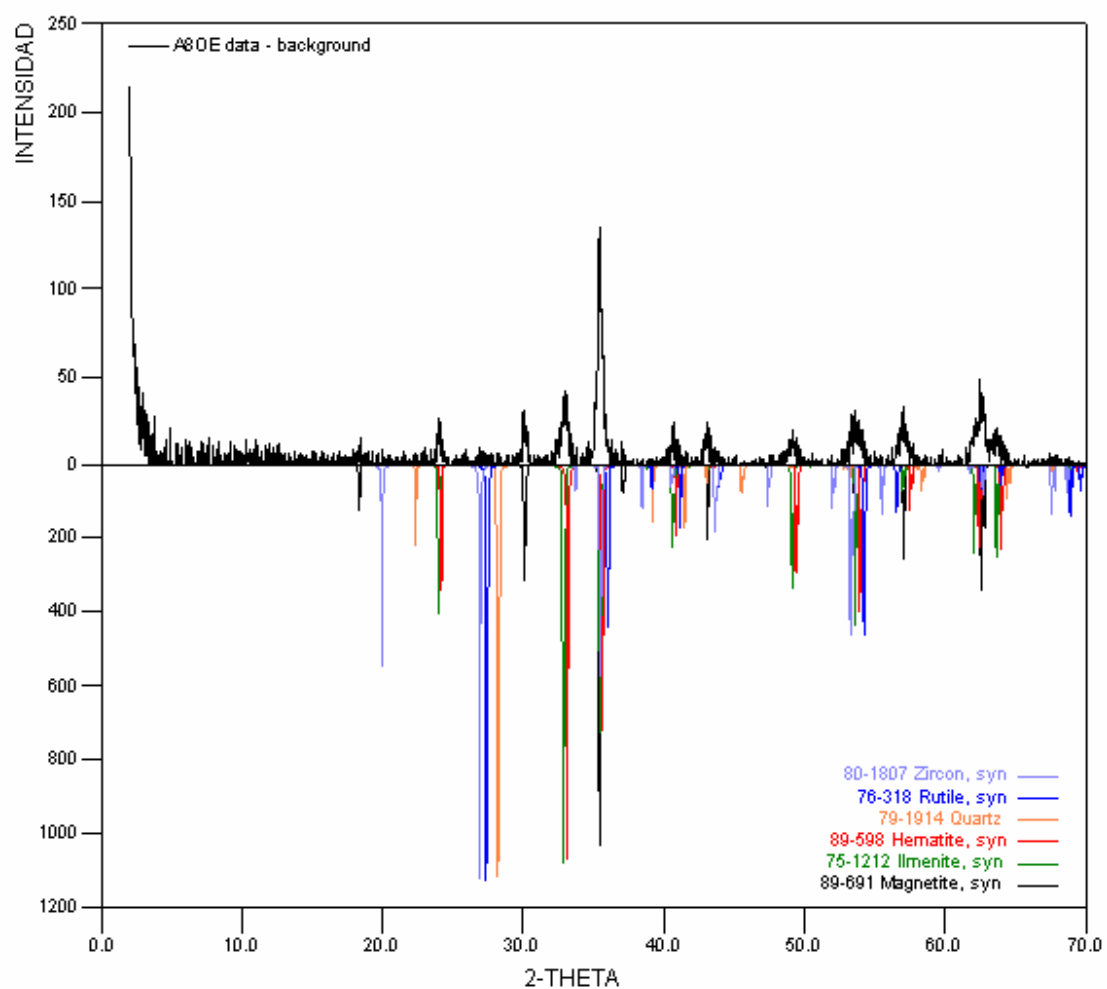


Figura No. 35. Difractograma de la muestra molida por 100 horas.

DIFRACTOGRAMAS: Muestras lixiviadas en autoclave, por 2 horas, previo tratamiento de molienda mecánica.

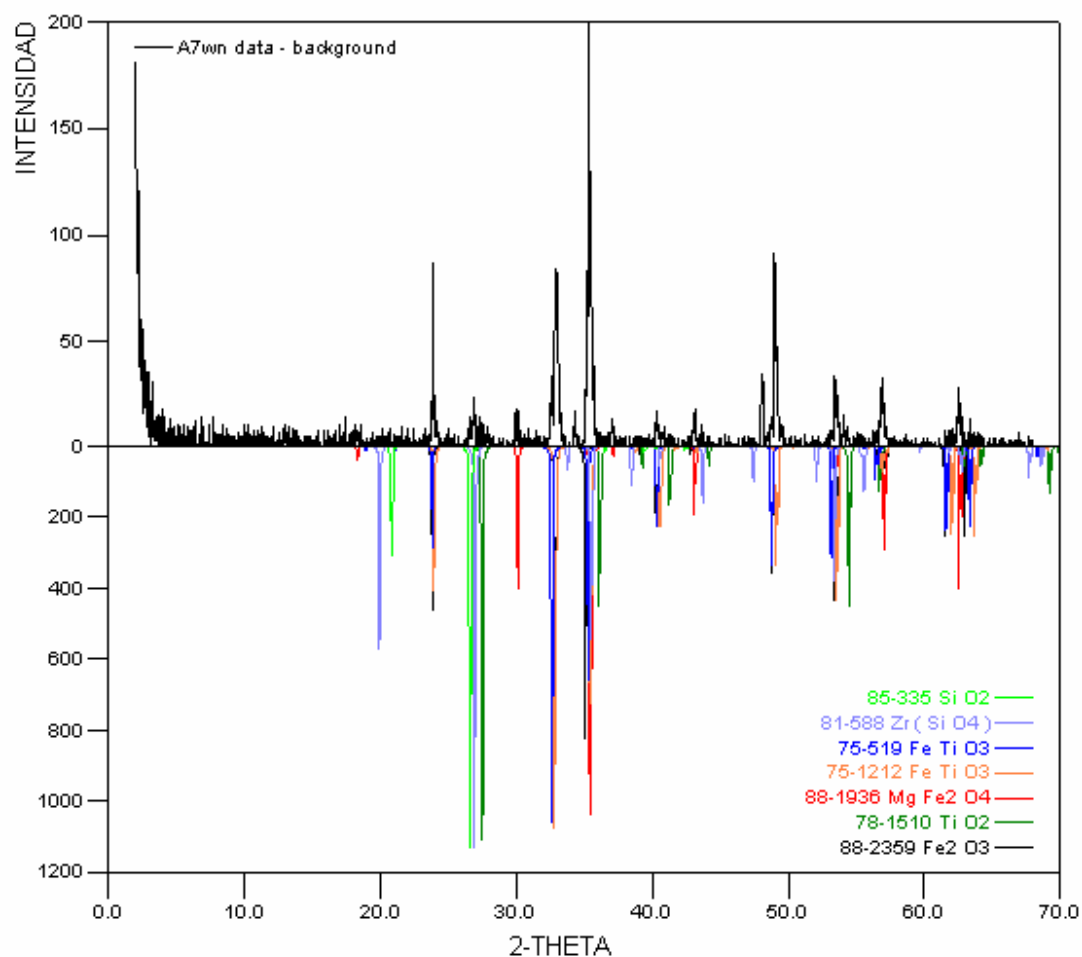


Figura No. 36. Difractograma de la muestra molida por 0 horas y lixiviada por 2 horas en autoclave.

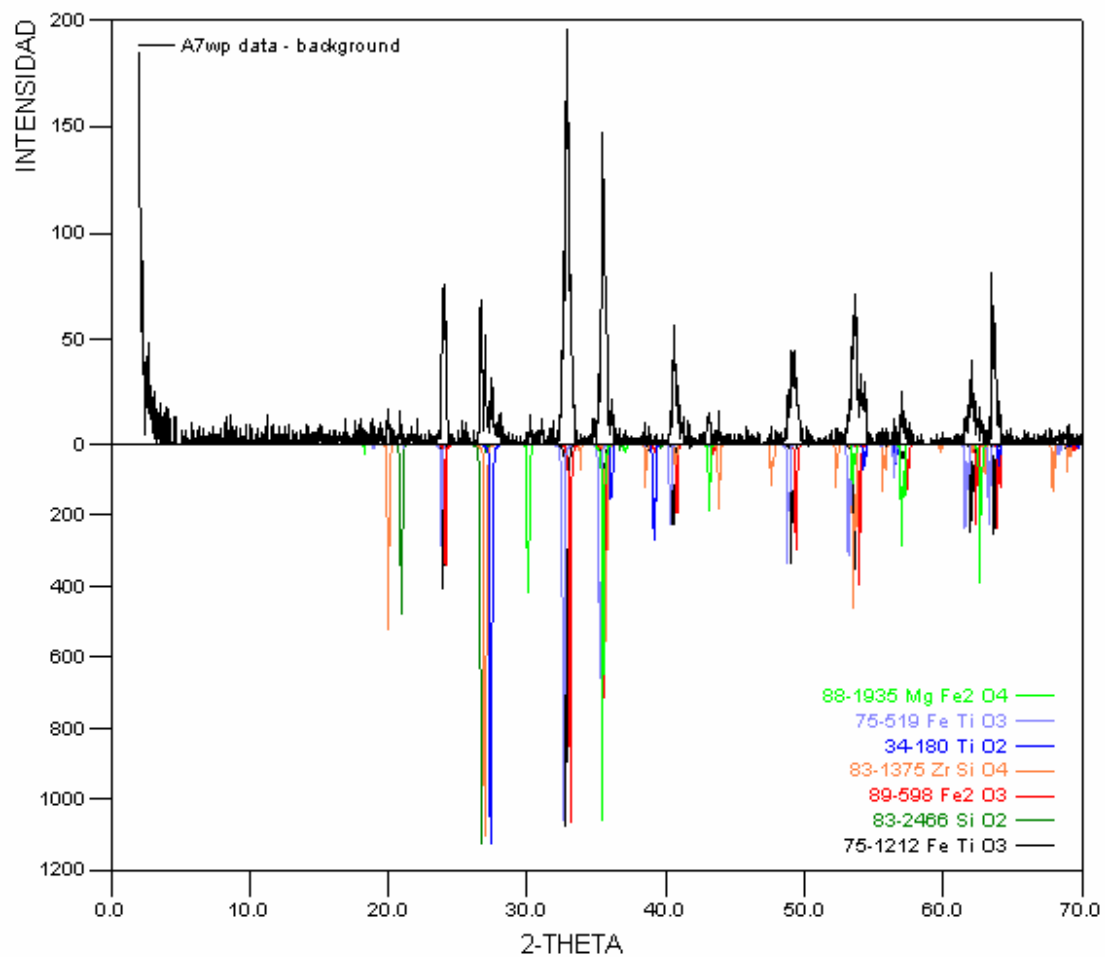


Figura No. 37. Difractograma de la muestra molida por 10 horas y lixiviada por 2 horas en autoclave.

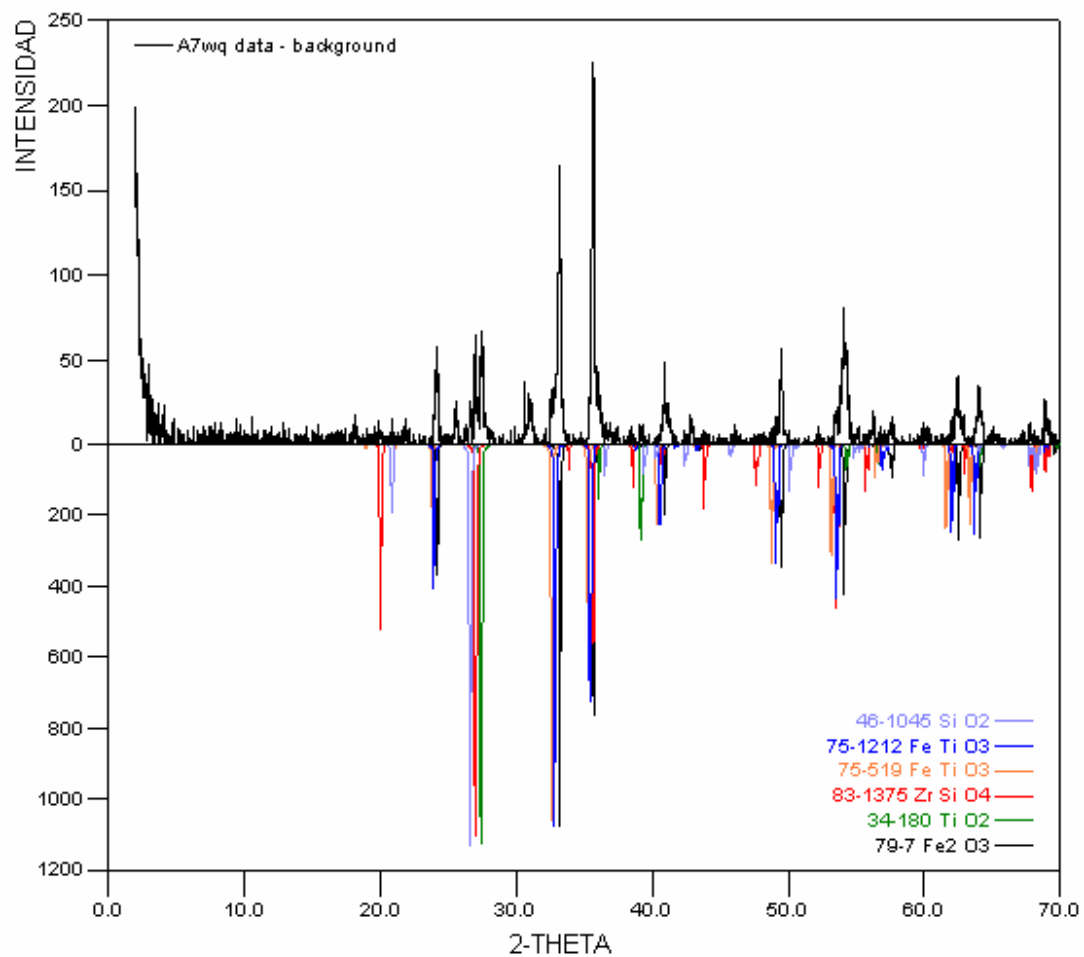


Figura No. 38. Difractograma de la muestra molida por 20 horas y lixiviada por 2 horas.

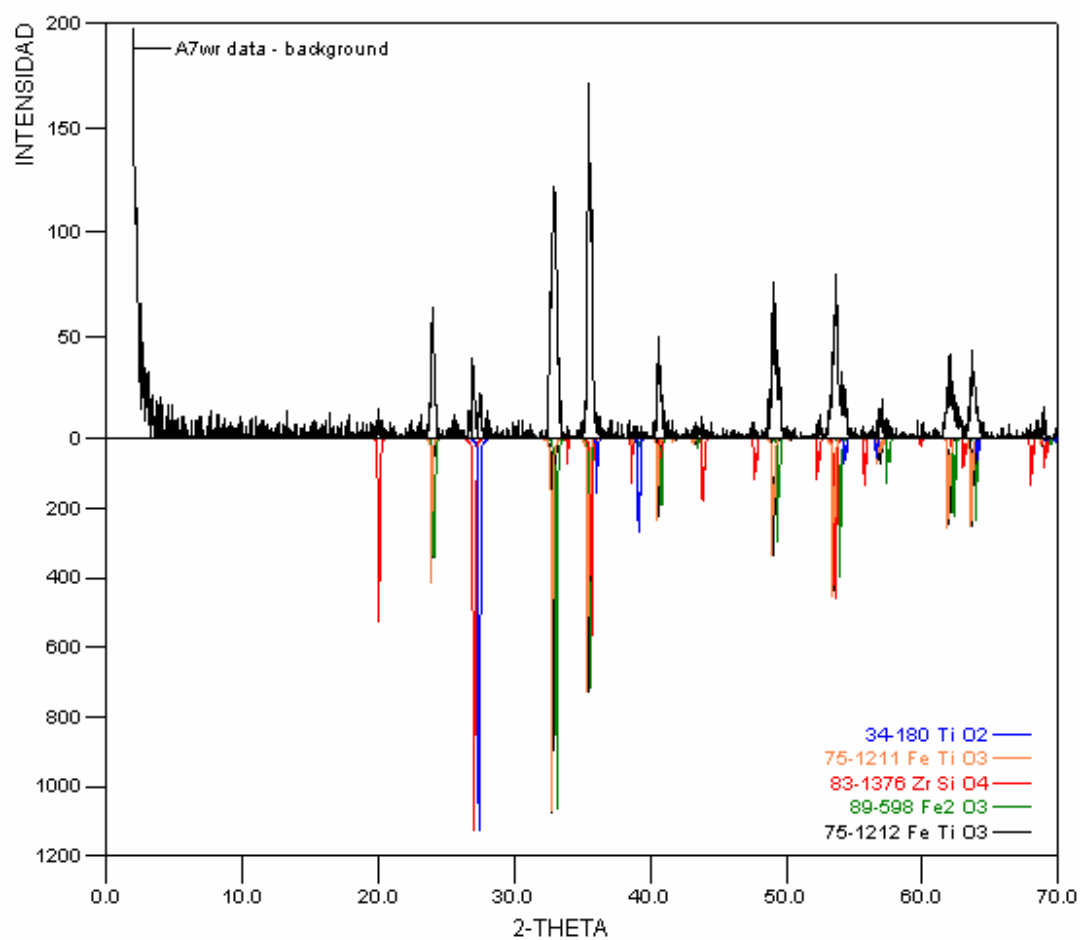


Figura No. 39. Difractograma de la muestra molida por 40 horas y lixiviada por 2 horas.

DIFRACTOGRAMAS: muestras lixiviadas en vaso, por 2, 5 y 8 horas, previo tratamiento de molienda mecánica.

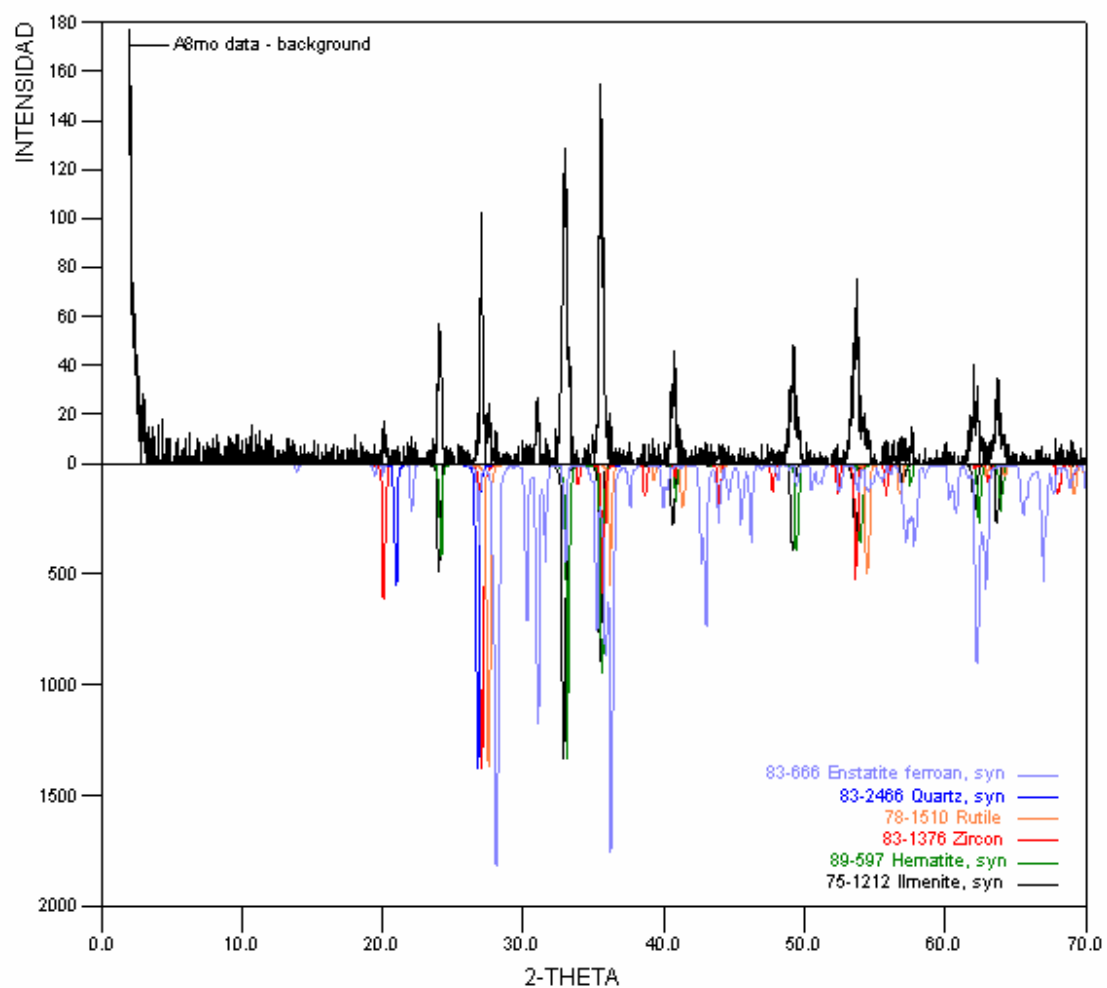


Figura No. 40. Difractograma de la muestra molida por 10 horas y lixiviada por 8 horas en vaso de precipitados.

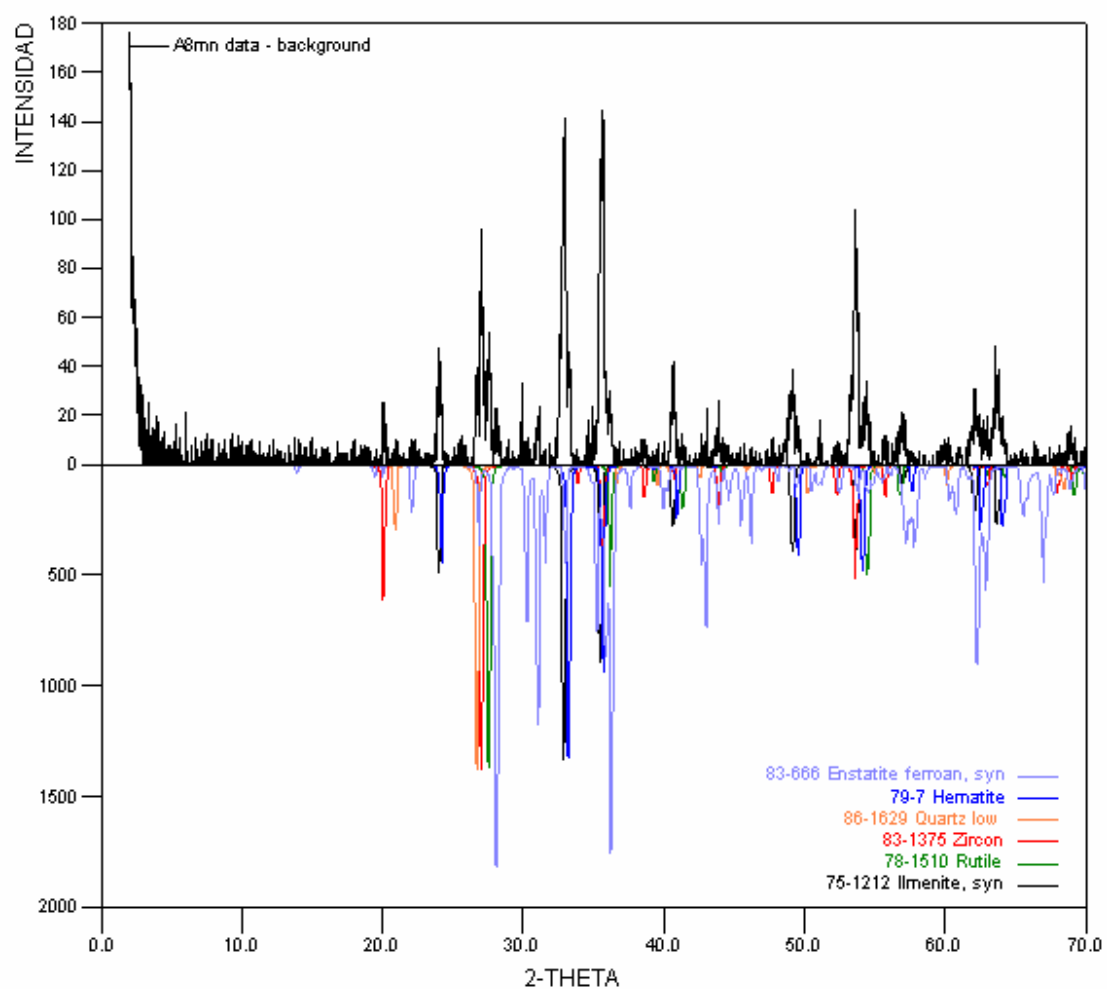


Figura No. 41. Difractograma de la muestra molida por 20 horas y lixiviada por 8 horas en vaso de precipitados.

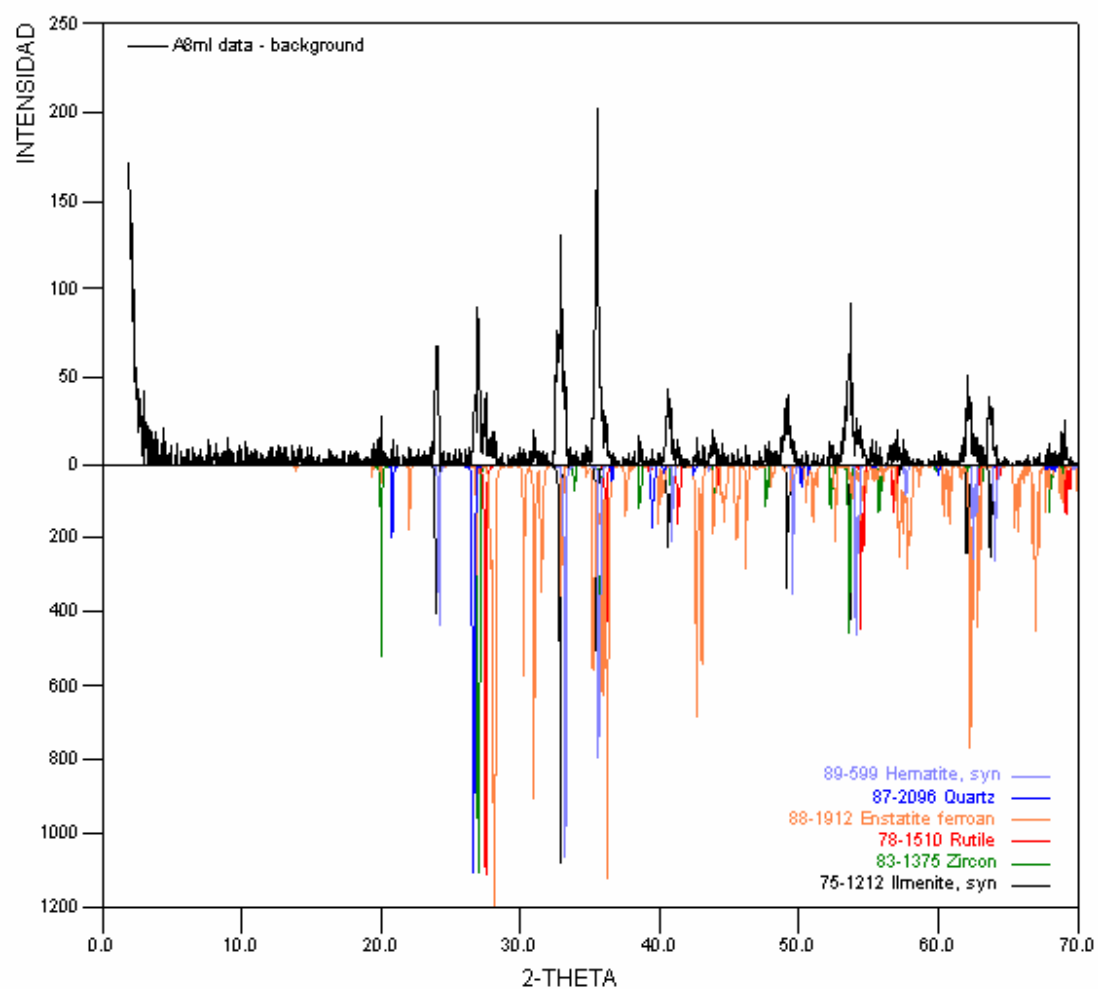


Figura No. 42. Difractograma de la muestra molida por 40 horas y lixiviada por 8 horas en vaso de precipitados.

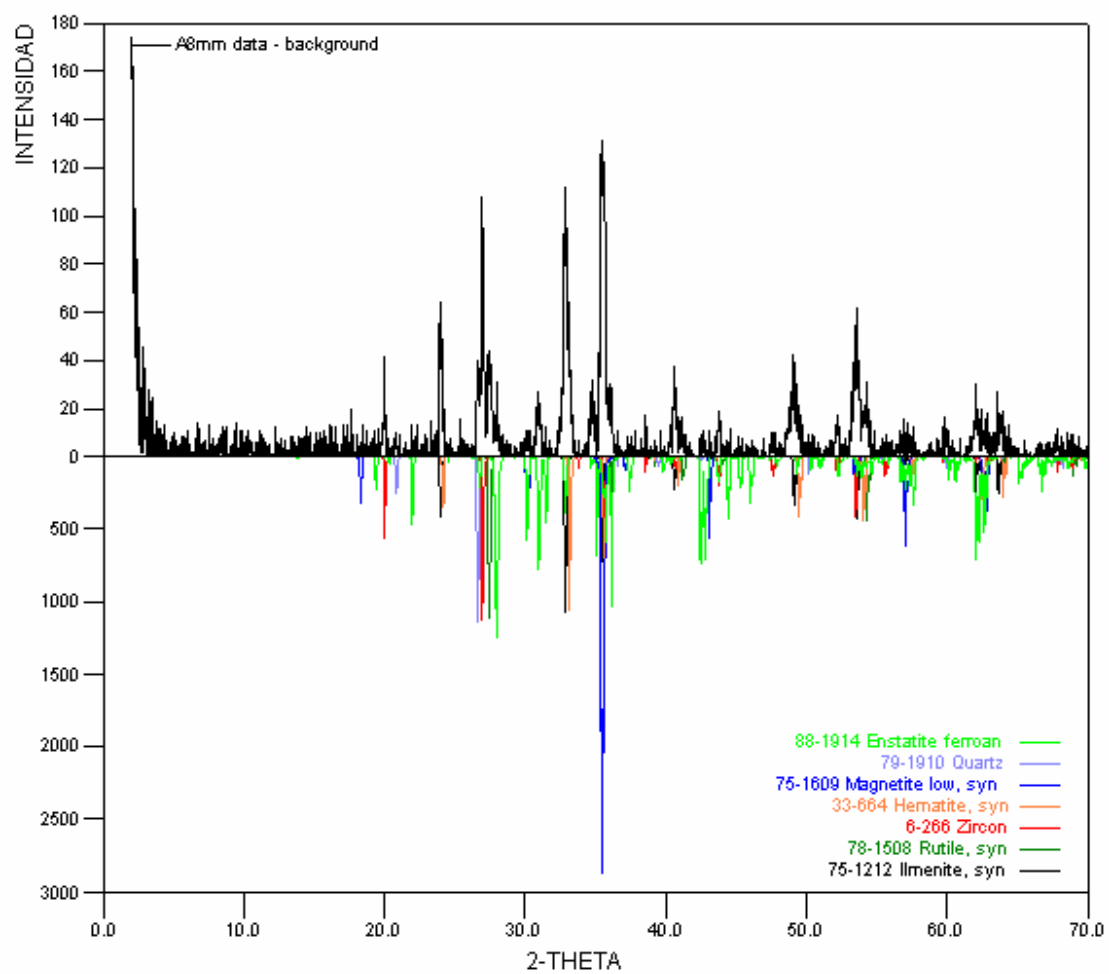


Figura No. 43. Difractograma de la muestra molida por 100 horas y lixiviada por 8 horas en vaso de precipitados.

ANEXO B

ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO

1. Muestras molidas por 0, 10, 20, 40 y 100 horas

MUESTRA A1 (0 horas molienda)

FASE	NOMBRE	% SEMICUANTITATIVO
Fe ₃ O ₄	Magnetita	53,30%
FeTiO ₃	Ilmenita	34,06%
Fe ₂ O ₃	hematita	7,51%
TiO ₂	Rutilo	4,00%
SiO ₂	cuarzo	1,13%

Tabla No. 16

MUESTRA A₂ (10 horas molienda)

FASE	NOMBRE	% SEMICUANTITATIVO
FeTiO ₃	Ilmenita	7,98
Fe ₂ O ₃	hematita	4,15%
Fe ₃ O ₄	Magnetita	25,14%
Zr(SiO ₄)	Zircon	3,71%
TiO ₂	Rutilo	58,98%
SiO ₂	cuarzo	0,04%

Tabla No. 17

MUESTRA A₃ (20 horas de molienda)

FASE	NOMBRE	% SEMICUANTITATIVO
Fe ₃ O ₄	Magnetita	55,48%
FeTiO ₃	Ilmenita	26,56%
Fe ₂ O ₃	hematita	8,27%
Zr(SiO ₄)	Zircon	4,16%
TiO ₂	Rutilo	5,53%

Tabla No. 18

MUESTRA A₄ (40 horas de molienda)

FASE	NOMBRE	% SEMICUANTITATIVO
FeTiO ₃	Ilmenita	22,59%
Fe ₂ O ₃	hematita	8,82%
Fe ₃ O ₄	Magnetita	54,32%
Zr(SiO ₄)	Zircon	10,94%
TiO ₂	Rutilo	3,33%

Tabla No. 19

MUESTRA A₅ (100 horas de molienda)

FASE	NOMBRE	% SEMICUANTITATIVO
Fe ₃ O ₄	Magnetita	70,96
FeTiO ₃	Ilmenita	7,69
Fe ₂ O ₃	Hematita	8,07
SiO ₂	Cuarzo	2,03
TiO ₂	Rutilo	4,06
Zr(SiO ₄)	Zircon	7,19

Tabla No. 20

1. Muestras molidas por 0, 10, 20 y 40 horas y lixiviadas en autoclave por 2 horas

MUESTRA A (0 horas molienda y lixiviada por 2 horas)

FASE	NOMBRE	% SEMICUANTITATIVO
Fe_2O_3	hematita	15,56%
TiO_2	Rutilo	2,17%
Fe_3O_4	Magnetita	34,11%
FeTiO_3	Ilmenita	41,43%
$\text{Zr}(\text{SiO}_4)$	Zircon	6,53%
SiO_2	cuarzo	0,20%

Tabla No. 21

MUESTRA B (10 horas molienda y lixiviada por 2 horas)

FASE	NOMBRE	% SEMICUANTITATIVO
FeTiO_3	Ilmenita	42,69%
SiO_2	cuarzo	1,95%
Fe_2O_3	hematita	20,29%
$\text{Zr}(\text{SiO}_4)$	Zircon	9,60%
TiO_2	Rutilo	13,21%
Fe_3O_4	Magnetita	12,26%

Tabla No. 22

MUESTRA C (20 horas molienda y lixiviada por 2 horas)

FASE	NOMBRE	% SEMICUANTITATIVO
Fe_2O_3	hematita	27,84%
TiO_2	Rutilo	32,5%
$\text{Zr}(\text{SiO}_4)$	Zircon	10,63%
FeTiO_3	Ilmenita	26,84%
SiO_2	Cuarzo	2,19%

Tabla No. 23

MUESTRA D (40 horas molienda y lixiviada por 2 horas)

FASE	NOMBRE	% SEMICUANTITATIVO
FeTiO_3	Ilmenita	29,65%
Fe_2O_3	hematita	29,34%
$\text{Zr}(\text{SiO}_4)$	Zircon	14,44%
TiO_2	Rutilo	22,95%
SiO_2	Cuarzo	3,62%

Tabla No. 24

3. Muestras molidas por 0, 10, 20, 40 y 100 horas y lixiviadas en vaso, por 2, 5 y 8 horas)

MUESTRA 1 (0 horas molienda con 2, 5 y 8 horas de lixiviación)

FASE	% 2 HORAS LIXIV.	% 5 HORAS LIXIV.	% 8 HORAS LIXIV.	FÓRMULA
Cuarzo	2,75	0,86	2,31	SiO ₂
Rutilo	6,56	6,30	6,10	TiO ₂
Ilmenita	20,00	14,85	12,75	FeTiO ₃
Circón	31,62		13,82	Zr(SiO ₄)
Hematita	5,18	18,37	6,21	Fe ₂ O ₃
Magnetita	33,89	59,62	58,81	Fe ₃ O ₄

Tabla No. 25

MUESTRA 2 (10 horas molienda con 2, 5 y 8 horas de lixiviación)

FASE	% 2 HORAS LIXIV.	% 5 HORAS LIXIV.	% 8 HORAS LIXIV.	FÓRMULA
Cuarzo	1,18	0,065	1,74	SiO ₂
Rutilo	4,72	7,62	4,95	TiO ₂
Ilmenita	38,54	34,65	35,02	FeTiO ₃
Circón	15,34	23,13	15,26	Zr(SiO ₄)
Hematita	38,05	34,48	40,68	Fe ₂ O ₃
Magnetita	2,17	0,055	2,35	Fe ₃ O ₄

Tabla No. 26

MUESTRA 3 (20 horas molienda con 2, 5 y 8 horas de lixiviación)

FASE	% 2 HORAS LIXIV.	% 5 HORAS LIXIV.	% 8 HORAS LIXIV.	FÓRMULA
Cuarzo	1,85	0,60	1,59	SiO ₂
Rutilo	2,39	11,07	9,46	TiO ₂
Ilmenita	42,05	35,97	44,76	FeTiO ₃
Circón	5,32	11,73	8,18	Zr(SiO ₄)
Enstatita		0,70	1,96	(Fe _{0.093} Mg _{0.907})(Fe _{0.405} Mg _{0.595})Si ₂ O ₆
Hematita	45,73	32,79	34,05	Fe ₂ O ₃
Magnetita	2,65	7,14		Fe ₃ O ₄

Tabla No. 27

MUESTRA 4 (40 horas molienda con 2, 5 y 8 horas de lixiviación)

FASE	% 2 HORAS LIXIV.	% 5 HORAS LIXIV.	% 8 HORAS LIXIV.	FÓRMULA
Cuarzo	0,95	1,95	2,56	SiO ₂
Rutilo	9,59	25,00	12,73	TiO ₂
Ilmenita	47,63	29,52	34,27	FeTiO ₃
Circón	14,15	22,27	20,21	Zr(SiO ₄)
Enstatita	3,09	1,41	5,24	(Fe _{0.093} Mg _{0.907})(Fe _{0.405} Mg _{0.595})Si ₂ O ₆
Hematita	24,59	14,82	18,47	Fe ₂ O ₃
Magnetita		5,03	6,52	Fe ₃ O ₄

Tabla No. 28

MUESTRA 5 (100 horas molienda con 2, 5 y 8 horas de lixiviación)

FASE	% 2 HORAS LIXIV.	% 5 HORAS LIXIV.	% 8 HORAS LIXIV.	FÓRMULA
Cuarzo	0,050	0,62	2,76	SiO ₂
Rutilo	5,50	8,21	15,97	TiO ₂
Ilmenita	38,35	38,03	19,10	FeTiO ₃
Circón	13,08	13,12	17,08	Zr(SiO ₄)
Enstatita	1,16	3,05	2,13	(Fe _{0.093} Mg _{0.907})(Fe _{0.405} Mg _{0.595})Si ₂ O ₆
Hematita	41,86	36,34	38,84	Fe ₂ O ₃
Magnetita		0,63	4,12	Fe ₃ O ₄

Tabla No. 29

ANEXO C

DATOS CURVA CINÉTICA

TIEMPO LIX. (h)	-LN (1-A)	-LN (1-A)	-LN (1-A)	-LN (1-A)	-LN (1-A)
0	0	0	0	0	0
2	7,78E-5	0,0372	0,0859	7,01E-2	0,1041
5	1,01E-2	5,45E-2	0,1456	0,085	0,5954
8	1,92E-2	6,82E-2	0,154	8,70E-2	0,3624

Tabla No. 30