

TITULO: BOLETIN DE INFORMACION ECONOMICO-MINERA. Nº 27

ESTRUCTURA INDUSTRIAL, PRODUCTOS COMERCIALES
PANORAMA MUNDIAL Y TECNOLOGIA DEL ZIRCONIO
Y SUS DERIVADOS. SITUACION EN ESPAÑA.

INSTITUTO TECNOLOGICO GEOMINERO DE ESPAÑA

Junio, 1993

11336

INDICE

	<u>Página</u>
1.- ESTRUCTURA INDUSTRIAL	1
1.1.- INTRODUCCION	2
1.2.- MINERALES DE CIRCONIO	5
1.2.1.- <u>Circón</u>	5
1.2.2.- <u>Baddeleyita</u>	6
1.2.3.- <u>Otros minerales de interés económico</u>	7
1.3.- PRODUCTOS COMERCIALES: CALIDADES Y ESPECIFICACIONES ...	8
1.3.1.- <u>Concentrados minerales</u>	8
1.3.2.- <u>Circonia y otros productos químicos</u>	10
1.3.3.- <u>Metal y aleaciones</u>	11
1.4.- TECNOLOGIA	12
1.4.1.- <u>Minera</u>	12
1.4.2.- <u>Mineralúrgica</u>	13
1.4.3.- <u>De procesado</u>	16
1.4.3.1.- <u>De productos no metálicos</u>	16
1.4.3.2.- <u>Metal y aleaciones</u>	19
1.5.- USOS	23
1.6.- PRODUCTOS SUSTITUTIVOS	27
2.- PANORAMA MUNDIAL	28
2.1.- RESERVAS	29
2.2.- PRODUCCION DE MINERALES	30
2.2.1.- <u>Evolución de la producción mundial</u>	30
2.2.2.- <u>Países productores</u>	32
2.2.2.1.- Australia	32
2.2.2.2.- Sudáfrica	37
2.2.2.3.- Estados Unidos	39
2.2.2.4.- URSS (antigua)	41
2.2.2.5.- Brasil	42
2.2.2.6.- India	42
2.2.2.7.- China	43
2.2.2.8.- Malasia	43
2.2.2.9.- Sri Lanka	43
2.2.2.10.- Tailandia	44
2.2.2.11.- Vietnam	44

	<u>Página</u>
2.3.- PRODUCCION DE CIRCONIA Y OTROS COMPUESTOS	45
2.3.1.- <u>Estados Unidos</u>	45
2.3.2.- <u>Japón</u>	47
2.3.3.- <u>Europa Occidental</u>	48
2.3.4.- <u>Australia</u>	49
2.4.- PRODUCCION DE METAL Y ALEACIONES	50
2.5.- CONSUMO DE MINERALES	51
2.5.1.- <u>Consumo mundial: estructura del mismo</u>	51
2.5.2.- <u>El consumo de circonio en la CEE</u>	54
2.6.- PRECIOS	56
3.- <u>EL CIRCONIO EN ESPAÑA</u>	61
3.1.- RECURSOS	62
3.2.- ABASTECIMIENTO DE LA INDUSTRIA NACIONAL	63
3.2.1.- <u>Introducción</u>	63
3.2.2.- <u>Comercio exterior</u>	65
3.2.3.- <u>Consumo aparente</u>	69
3.2.4.- <u>Modelo español de consumo</u>	72
3.3.- PRINCIPALES EMPRESAS CONSUMIDORAS	74

1.- ESTRUCTURA INDUSTRIAL

1.1.- INTRODUCCION

El circonio (o zirconio, vocablo también admitido por la Real Academia de la Lengua), pertenece al segundo grupo de los metales de transición, integrados por la familia del titanio (Ti-Zr-Hf). Se caracterizan éstos por tener 10 electrones en el penúltimo nivel de energía (N), con elevados puntos de fusión ($>1800^{\circ}\text{C}$) y de ebullición ($>2.900^{\circ}\text{C}$).

El Zr fue descubierto por el químico alemán M.H.Klaproth en 1788, en forma de un nuevo óxido que preparó atacando circones de Ceylán (ahora Sri Lanka) con álcalis; el nombre deriva, al parecer, del persa **zargun**, que significa "de color dorado". Berzelius consiguió aislar el metal en 1824, aunque en estado impuro; D.Lely y L.Hamburger lo obtuvieron casi puro en 1914. Con alta pureza no se consiguió hasta 1925, año en que se hizo público el proceso de Boer-van Arkel, que años más tarde se usó para la producción industrial del circonio metal. En 1944 el USBM inició la investigación y desarrollo de un proceso de alta pureza bajo la dirección del Dr W.J.Kroll, que dió lugar al llamado "proceso Kroll", utilizado en la metalurgia extractiva de todos los metales del grupo. A partir de 1953 este proceso fue adoptado por la industria privada norteamericana.

Considerado un elemento escaso y raro, del que en 1911 se dijo que era un metal sin valor industrial (H. Blücher, Química Industrial moderna), y del que todavía en 1956 se afirmaba que "no solo es raro o escaso, sino que carece de aplicaciones importantes" (J.A. Babor, Química General moderna), es sin embargo relativamente abundante en la corteza terrestre, ocupando el puesto n° 20, con un clarke de 165 ppm, 2,2 veces más abundante que el Ni, 2,35 más que el Zn, 3 veces más que el Cu, 12,7 más que el Pb, 82,5 más que el Sn y 825 veces más que el Sb. Las reservas mundiales de minerales de Zr se estiman en 36,3 millones de toneladas de metal contenido, que garantizan más de 80 años de consumo al nivel actual.

De símbolo Zr, su número atómico es 40 y 91,22 su masa atómica; es un sólido de color blanco grisáceo, de densidad 6,5, que funde a unos

1.900°C. Calentado al aire arde produciendo una luz intensa; al rojo se combina con el hidrógeno y el nitrógeno, y es muy resistente a la acción de los ácidos y los álcalis. Esta alta resistencia a la corrosión se atribuye a su capacidad de formar en su superficie una densa pero muy fina capa de óxido, que es impermeable a la difusión de iones.

El circonio puro (libre de hafnio) tiene una baja capacidad de absorción de neutrones térmicos, por lo que encuentra aplicación en determinados elementos de los reactores nucleares, presentando escasa radiactividad después de su exposición a la radiación.

Los compuestos más importantes son el silicato, que se encuentra y utiliza en forma natural (circón), y el óxido, que puede ser natural (baddeleyita) o químico (circonia), con o sin tratamientos especiales (estabilizado). El óxido es un compuesto blanco altamente refractario, pues su punto de fusión es de 2.700°C; posee escasa conductividad térmica, bajo coeficiente de dilatación y gran resistencia a los agentes químicos. La circonia pura es polimórfica, presentando tres formas cristalográficas dependiendo de la temperatura: la monoclinica es estable hasta 1.170°C, temperatura a partir de la cual se transforma en tetragonal, que a su vez sólo es estable hasta 2.370°C; por encima de ésta aparece la forma cúbica. Los cambios de fase entre polimorfos pueden tener efectos catastróficos para un objeto cerámico, pues el cambio de circonia tetragonal a monoclinica que se produce durante el enfriamiento implica una expansión del volumen en un 4%, que puede acarrear la aparición de fracturas y la subsiguiente ruptura de la cerámica. Para subsanar estos defectos, se recurre a la estabilización total o parcial de la circonia mediante la adición de determinados óxidos metálicos. Otros productos químicos de Zr de creciente utilización industrial son los sulfatos (ácido y básico), carbonatos (básico y amónico), fluoruros, oxiclорuros, propionatos y alcóxidos.

En la naturaleza el circonio forma parte de no menos de 16 minerales, de los que sólo dos son objeto de explotación: circón (silicato) y baddeleyita (óxido), este último sólo o mezclado con circón más o menos alterado en unas rocas llamadas caldasita o cirkita. Dada la gran afinidad geoquímica del hafnio por el circonio, aquél está presente en casi todos los minerales de éste en una proporción media de 1 a 50, siendo muy difícil y costoso separarlos, lo que no se consiguió a escala industrial hasta 1951. Puesto que ambos metales tienen propiedades semejantes, la presencia de

hafnio en el circonio o sus compuestos no incide desfavorablemente en el comportamiento de éste en la mayor parte de sus aplicaciones; sólo en su utilización en reactores nucleares se exige un contenido en hafnio de menos de 100 ppm, ya que éste, al contrario que el Zr, tiene una elevada sección eficaz de absorción de neutrones. Por ello, siempre que se hable de la ley de los minerales o de sus concentrados debe entenderse que en realidad se trata de contenidos en $ZrO_2 + HfO_2$, y no solo de ZrO_2 .

1.2.- MINERALES DE CIRCONIO

Se conocen más de 16 especies minerales de circonio, en su mayoría silicatos (circón, orvillita), o silico-circonatos (eudialita, eucolita, catapleita, gittinsita, elpidita, lavenita, wohlesita, hiortdalita) o bien circonato-titanato-tantalatos (rosenbuschita, lorenzenita, polimignita, uhligita, zirkelita) complejos, con cationes tales como Na, Ca, Mn, Fe, Nb, Al y elementos de las tierras raras; el único óxido identificado es la baddeleyita. De ellos tan solo dos, circón y baddeleyita, son objeto de beneficio industrial, particularmente el primero, que aporta el 96-97 % del metal contenido en la producción mundial de concentrados de circonio.

Dada la afinidad geoquímica del hafnio por el circonio, ya que ambos poseen la misma carga eléctrica y similares radios iónicos (0,78-0,79 Å), el primero se presenta siempre asociado al segundo en sus minerales, conservándose casi constante la proporción Zr/Hf a través de todo el proceso de cristalización fraccionada.

1.2.1.- Circón

Es el silicato $\text{SiO}_4(\text{Zr}, \text{Hf})$, que cristaliza en el sistema ditetragonal bipiramidal; su dureza es de 7,5, y la densidad oscila entre 3,9 y 4,8. Tiene brillo vítreo y color pardo o rojo parduzco, excepcionalmente amarillo, gris, verde o incoloro; los ejemplares bien cristalizados y transparentes o translúcidos se emplean como gemas: el verdadero **jacinto** cuando su coloración es rojo amarillenta, el **jargón** de Ceylán cuando es incoloro o de ligero tono amarillo.

Como ya se ha dicho, el Hf sustituye al Zr (hasta un 4%), llevando también algo de U y Th, que proporcionan radiactividad al mineral, siendo por ello el circón el principal responsable de la radiactividad de las rocas que lo contienen. Con frecuencia, la descomposición radiactiva de U y Th produce amplios trastornos en la red del circón, disminuyendo su densi-

dad y su dureza, así como el índice de refracción; esta variedad alterada se conoce como **malacón**.

El circón se encuentra muy disperso en estado microscópico en las rocas ígneas, particularmente en las silíceas, como granitos, pórfidos cuarcíferos, traquitas, etc; forma grandes cristales en las sienitas eleolíticas pegmatíticas, y aparece masivamente en pegmatitas y granodioritas. Pero la fuente para su aprovechamiento comercial está constituida casi en exclusiva por los depósitos aluviales formados por la meteorización de los yacimientos primarios y posterior arrastre y deposición gravimétrica de los granos de circón, junto con otros minerales pesados tales como ilmenita y rutilo, que suelen constituir los minerales principales, siendo el circón secundario y magnetita y monacita accesorios.

En estado puro contiene un 67,2% de $ZrO_2 + HfO_2$, donde el HfO_2 puede suponer del 1 al 4%, y un 32,8% de SiO_2 . Dado que las propiedades de Hf y Zr son muy similares, siendo complicada y costosa su separación, en la mayor parte de las aplicaciones del circón no se procede a la eliminación del hafnio, por lo que cuando se habla de un determinado contenido de ZrO_2 en éste debe entenderse que en realidad se trata de $ZrO_2 + HfO_2$.

1.2.2.- **Baddeleyita**

Es el óxido, ZrO_2 , que cristaliza en el sistema monoclinico; su dureza es de 6,5 y la densidad de 5,7 a 6, siendo su color amarillo, pardo y negro. Los primeros ejemplares conocidos proceden de Brasil (como filones en las sienitas nefelínicas de Jacuripanga, Minas Gerais; de ahí el nombre de brasilita con el que también es conocido) y de los placeres de Rakwana, en Sri Lanka; pero los únicos yacimientos actualmente explotados se encuentran en el macizo carbonatítico de Phalaborwa, en el Norte del Transvaal, donde se recupera en forma de una arena negra como coproducto del beneficio de una de las mayores minas a cielo abierto de cobre del mundo y de una explotación de roca fosfatada.

La variedad fibrosa de la baddeleyita, mezclada con circón fresco y circón alterado (alvita, malacón), aparece en una roca llamada caldasita, que se explota a pequeña escala en Poços de Caldas (Minas Gerais). La caldasita parece ser un producto de descomposición de la eudialita.

La radiactividad continúa siendo el mayor problema con que se enfrenta la minería del circón y, particularmente, la de la baddeleyita. Con

considerable confusión en las normas actuales, la aplicación de límites en suministros, transporte, almacenamiento y uso no está todavía nada clara. Es evidente, sin embargo, que la implantación de salvaguardas puede acarrear cambios en los productos ofertados y utilizados.

La circonia tratada químicamente por PMC ofrece menor radiactividad y mantiene el Th por debajo de 50 ppm. No obstante, la eliminación del U_{238} , que tiende a seguir al ZrO_2 durante el procesado del mineral, sigue siendo un problema.

1.2.3.- Otros minerales de interés económico

Durante 1989 Molycorp Inc. anunció planes para el desarrollo de un yacimiento de **eudialita**, con Zr e Y, en Nuevo México. La eudialita es un silicato y circonato de Na, Ca, Fe y lantánidos, de fórmula aproximada $Si_3O_9(OH,Cl)_2Zr(Na,Ca,Fe)_6$, que cristaliza en el sistema hexagonal, con dureza entre 5 y 5,5 y densidad de 2,8 a 3 y color rojo pardusco, que se presenta en sienitas eleolíticas. Highwood Resources Ltd y Carl Nielsen exploran un yacimiento similar en Groenlandia, de eudialita por Zr y tierras raras.

Carr Boyd Minerals está evaluando un depósito de carbonatitas en Mount Weld, Australia, por Zr y otros metales menores; en cuanto al proyecto Brockman, en Kimberley, Australia Occ., ha sido suspendido por problemas de financiación. Aquí se investigaba por Zr y Hf, junto con Nb, Ta, Y y Ga; en 1988 se montó una planta piloto en Warren Springs Laboratory, Gran Bretaña, para estudiar la concentración de estos minerales.

Finalmente, en Canadá la compañía Hannah Mining ha definido un yacimiento de **gittinsita** (silicato de Ca y Zr), asociada a minerales de las tierras raras, niobio y tántalo.

1.3.- PRODUCTOS COMERCIALES: CALIDADES Y ESPECIFICACIONES

1.3.1.- Concentrados minerales

El circón se comercializa en forma de arena (granulometría comprendida preferentemente entre 0,25 y 1 mm), o bien molido a 200 mallas (<0,074 mm) o 325 mallas (<0,043 mm) (*harina de circón*), o micronizado como polvo de 1,5 a 10 μm ; en 1991 cerca del 18% del consumo total de circón se efectuó en forma micronizada.

En función del contenido en ZrO_2 , pero sobre todo de las impurezas, suelen distinguirse dos calidades: **premium** y **standard**, con a veces una intermedia (**intermediate**); algunos productores ofrecen también un grado cerámico y otro refractario. A título indicativo, los contenidos medios más significativos de las calidades mencionadas son los siguientes:

<u>Calidades</u>	<u>ZrO₂+HfO₂</u>	<u>TiO₂</u>	<u>Fe₂O₃</u>
Premium	66,0%	0,10%	0,05%
Intermediate	65,5%	0,03%	0,10%
Standard	65,0%	0,25%	0,12%

Como puede verse, el tenor en hierro es mínimo en premium, con TiO_2 relativamente alto; en standard e intermediate el hierro es similar, pero el titanio es alto en el primero y mínimo en el segundo.

En la práctica, no hay acuerdo entre los productores para la designación de las calidades que ofertan, como puede apreciarse en el Cuadro I, en el que se han recogido los análisis típicos de los concentrados comerciales de las principales empresas productoras. Así, el premium (prime) de RBM lo es tan solo por la ley en TiO_2 , correspondiendo por los contenidos en ZrO_2 y Fe_2O_3 a un grado standard, en tanto que el standard de Du Pont, por el Fe y el Zr, corresponde a un premium.

Otra característica de importancia para algunos consumidores es la forma de los granos de arena, que suele ser peculiar de los yacimientos de

CUADRO I.- ANALISIS TIPICOS DE CIRCON (%)

Calidad Premium

<u>Empresa</u>	<u>ZrO₂</u>	<u>TiO₂</u>	<u>Fe₂O₃</u>	<u>Al₂O₃</u>	<u>SiO₂</u>	<u>U+Th (ppm)</u>
CRL (Aus.Ortl)	66,30	0,12	0,05	0,29	33,00	sd
RZM (Aus.Ortl)	66,20	0,13	0,03	0,20	33,20	sd
Tiwest(Aus.Oc)	66,40	0,13	0,06	0,42	33,20	410
Cable (Aus.Oc)	65,80	0,13	0,09	0,80	32,14	450
RGC (Aus.Occt)	66,50	0,12	0,08	0,35	32,50	410
Du Pont (EEUU)	66,70	0,13	0,03	sd	sd	350
RBM (S.Africa)	65,00	0,15	0,10	sd	sd	sd
Sakom(Tailand.)	66,25	0,15	0,07	sd	31,23	sd

Calidad Standard

<u>Empresa</u>	<u>ZrO₂</u>	<u>TiO₂</u>	<u>Fe₂O₃</u>	<u>Al₂O₃</u>	<u>SiO₂</u>	<u>U+Th (ppm)</u>
CRL (Aus.Ortl)	66,10	0,24	0,15	sd	32,70	sd
Currumbin(A.Or)	65,00	0,30	0,10	sd	sd	sd
WSL(Aus.Occt)	65,75	0,12	0,06	0,60	32,35	400
Cable (Aus.Oc)	65,50	0,20	0,20	1,00	32,80	450
ISK (Aus.Occt)	66,00	0,14	0,11	0,42	32,40	370
RGC (Aus.Occt)	65,50	0,25	0,20	1,10	32,90	470
RGC (EEUU)	66,40	0,12	0,04	0,46	32,40	350
Du Pont (EEUU)	65,90	0,25	0,04	sd	sd	350
RBM (S.Africa)	65,00	0,30	0,25	sd	sd	sd
IRE(India,grQ)	65,10	0,30	0,10	1,40	32,40	sd
CMSC(Sri Lanka)	65,00	0,50	0,20	sd	sd	sd

Grado cerámico

<u>Empresa</u>	<u>ZrO₂</u>	<u>TiO₂</u>	<u>Fe₂O₃</u>	<u>Al₂O₃</u>	<u>SiO₂</u>	<u>U+Th (ppm)</u>
MDL (Aus.Ortl)	66,35	0,08	0,29	0,40	32,65	450
RGC (EEUU)	66,40	0,13	0,04	0,35	32,60	350

Grado refractario

<u>Empresa</u>	<u>ZrO₂</u>	<u>TiO₂</u>	<u>Fe₂O₃</u>	<u>Al₂O₃</u>	<u>SiO₂</u>	<u>U+Th (ppm)</u>
RBM (S.Africa)	65,00	0,50	0,15	sd	sd	sd
DuPont(EEUU,gT)	65,30	1,20	0,20	sd	sd	sd

origen; así, el circón norteamericano es generalmente redondeado o elíptico, mientras que el australiano o sudafricano es tradicionalmente prismático, con un aspecto brillante y reluciente a simple vista.

Los concentrados sudafricanos de baddeleyita tienen del 96% al 99% de ZrO_2+HfO_2 . PMC comercializa dos grados, N con el 98% y SQ con el 99%, en los que el HfO_2 varía entre el 1,5 y el 1,7%; además, produce una baddeleyita depurada químicamente, conocida como DK-5. El otro productor sudafricano, Foskor, clasifica su producción en siete calidades, con las siguientes especificaciones:

<u>Grado</u>	<u>ZrO₂+HfO₂</u>	<u>TiO₂</u>	<u>Fe₂O₃</u>	<u>SiO₂</u>	<u>P₂O₅</u>	<u>U₃O₈+ThO₂</u>
96	96%	<1,0%	<1,0%	<1,5%	<0,2%	<0,1%
99E3-E6-E8-P	98%	<0,3%	<0,3%	<0,6%	<0,2%	<0,1%
99S	99%	<0,3%	<0,1%	<0,5%	<0,01%	<0,1%
99SEF	99%	<0,3%	<0,1%	<0,5%	<0,01%	<0,1%

El grado 96 se utiliza para abrasivos, las calidades 99E3 y E6 para refractarios y pigmentos, las E8, P y S para pigmentos y la SEF para sprays de plasma, empleados en recubrimientos refractarios.

1.3.2.- Circonia y otros productos químicos

Acerca de estos productos no existen normas ni especificaciones de validez general. Debe tenerse en cuenta que muchas de sus aplicaciones se encuentran en fase experimental, sobre todo en el campo de las cerámicas avanzadas; la mayor parte de los procesos de fabricación, desarrollados a partir de la segunda mitad de la década de los 80, se efectúan en plantas-piloto, con producción de algunas decenas de t/a. En la tabla siguiente se recogen algunas características de determinados productos, dispersas por la literatura comercial:

<u>Producto</u>	<u>Grado</u>	<u>Compañía</u>	<u>Densidad</u> g/cm ³	<u>Dureza</u> Vickers (Knoop)	<u>Resist.a</u> <u>la flex.</u> MPa	<u>Tenacid.</u> MPa√M	<u>Coef.exp.</u> <u>térmica</u>
FSZ					170		
PSZ(MgO)	MS	Nilcra	5,74	1120	725	8-12	10,2
PSZ(itr)	TZ-3y	Toyo-Soda	6,05	(1200)	950	8-10	8,3
PSZ(CaO)					200		
TZP					1200		
ZTA	CZA-500	Ceramatec	4,2	1635	700	6	7,8-8,7

1.3.3.- Metal y aleaciones

La composición más usual de los ferrocirconios es la que se indica en la tabla siguiente:

<u>Tipo</u>	<u>Zr</u>	<u>Fe</u>	<u>Si</u>	<u>Al</u>	<u>C</u>
Fe-Zr	50,0%	~50,0%	-	-	sd
id	30,0%	~70,0%	-	-	sd
Fe-Si-Zr	25,0%	~34,8%	40%	-	0,2%
id	28,0%	~41,9%	25%	5%	0,1%

El circonio metal para su uso en la industria de proceso químico se comercializa en tres grados ASTM: R60702 para productos de metal no aleado, R60704 para aleaciones con estaño-hierro y R60705 para aleaciones con niobio. En cuanto al metal de grado nuclear (<100 ppm de Hf), las aleaciones normalizadas son las **zircalloys** y la designada **Zr-2.5Nb**, con 2,5% de niobio. De las primeras, la más utilizada es la circaloy-2, usada para vainas de cartuchos de combustible en reactores nucleares; su composición debe ser la siguiente:

Sn : 1,30-1,60%
Fe : 0,09-0,20% }
Cr : 0,05-0,15% } Fe + Cr + Ni : 0,23-0,32%
Ni : 0,03-0,08% }
Al, Ca, Mn, Nb, Ti, V, W : <50 ppm cada uno
Hf, Pb, Si : <100 ppm c.u.
Mg : <20 ppm Co : <10 ppm B : <0,5 ppm Cd : <0,05 ppm
Zr : el resto

En el epígrafe 1.5 (usos) se hace mención de las principales aleaciones en las que interviene el circonio, bien como elemento mayoritario, bien como metal menor, por lo que no insistiremos aquí sobre la composición de las mismas.

1.4.- TECNOLOGIA

1.4.1.- Minera

Como ya se ha dicho, la minería del circonio se basa en un 96-97% en el aprovechamiento del circón y éste, salvo algunos centenares de t de caldasita brasileña, se extrae en exclusiva de yacimientos aluviales, fundamentalmente de depósitos de arenas de playa, siendo de menor importancia económica los placeres fluviales. La composición mineralógica es muy semejante en todos ellos, variando solamente los porcentajes de los minerales pesados presentes: ilmenita y rutilo como principales, circón como secundario, magnetita, monacita, sillimanita-cianita y granate como accesorios.

Los yacimientos de arenas de playa pueden ser de dos tipos principales: los formados por acción de las mareas entre los niveles de bajamar y pleamar, y los correspondientes a dunas costeras. En la actualidad pueden estar en tierra firme o encontrarse anegados por el mar; en este caso el arranque se efectúa mediante dragas flotantes, bien de succión o de cangilones, o dragalinas. Los yacimientos de tierra firme pueden beneficiarse en seco, con ayuda de excavadoras, bulldozers, scrapers, etc, o bien en húmedo, por remoción del depósito con chorros de agua (arranque hidráulico), o bien por dragado, habiendo creado previamente una laguna artificial; evidentemente, la elección del método depende de la disponibilidad y coste del agua en la proximidad del yacimiento.

En cualquier caso, los equipos de arranque deben complementarse con una instalación, bien fija en tierra firme, bien flotante montada en una barcaza anexa a la draga, para el deslamado, eliminación de la materia orgánica y separación de la mayor parte posible de la ganga (sílice, mica, feldespatos), a fin de obtener un preconcentrado de minerales pesados. Para ello se utilizan métodos de concentración gravimétrica, particularmente es-

pirales Humphrey o conos Reichert, con intercalación de operaciones adecuadas de cribado y trituración.

1.4.2.- Mineralúrgica

El preconcentrado húmedo obtenido suele secarse en hornos rotatorios antes de pasar a la planta mineralúrgica para la separación de las diferentes especies minerales beneficiables. Aunque las variantes son muchas, el esquema general es el indicado en la fig.1: el circón, como la monacita, no es conductor, por lo que ambos pueden ser separados de la ilmenita y el rutilo, que sí lo son, por procedimientos electrostáticos. A su vez, la monacita es ligeramente magnética, por lo que puede separarse del circón mediante separación magnética de alta intensidad. El rechazo de éstos, rico en circón, se concentra nuevamente por métodos gravimétricos (usualmente, en espirales o mesas) para eliminar los restos de minerales ligeros no conductores y no magnéticos, tales como cuarzo y cianita, y seguidamente se somete otra vez a la acción de separadores electrostáticos y magnéticos, a fin de retirar los residuos que pudieran quedar de los minerales que responden a estos métodos. Como resultado se obtiene un concentrado con el 97-99% de ZrO_2 .

En Estados Unidos es práctica corriente la calcinación a $650^\circ C$ de los concentrados de la gravimetría, antes de pasar al afino final en los separadores electrostáticos y magnéticos, con objeto de eliminar todo rastro de materia orgánica y obtener así un producto más blanco, más apreciado por los consumidores locales.

El 3-4% del Zr contenido en la producción de minerales procede de la baddeleyita sudafricana, recuperada como coproducto del beneficio del cobre y, en menor medida, de la de fosfatos. En consecuencia, el tratamiento mineralúrgico es completamente diferente al reseñado más arriba para las arenas de minerales pesados; en la fig.2 se ha esquematizado el proceso seguido por la *Palabora Mining Co* (PMC), que extrae los 2/3 de la producción sudafricana de baddeleyita.

Aquí el rechazo de la flotación del cobre, que arrastra la baddeleyita y la urano-torianita, se deslama y somete a separación magnética de baja intensidad para eliminar la magnetita, y seguidamente se concentra gravimétricamente, obteniéndose un preconcentrado de baddeleyita

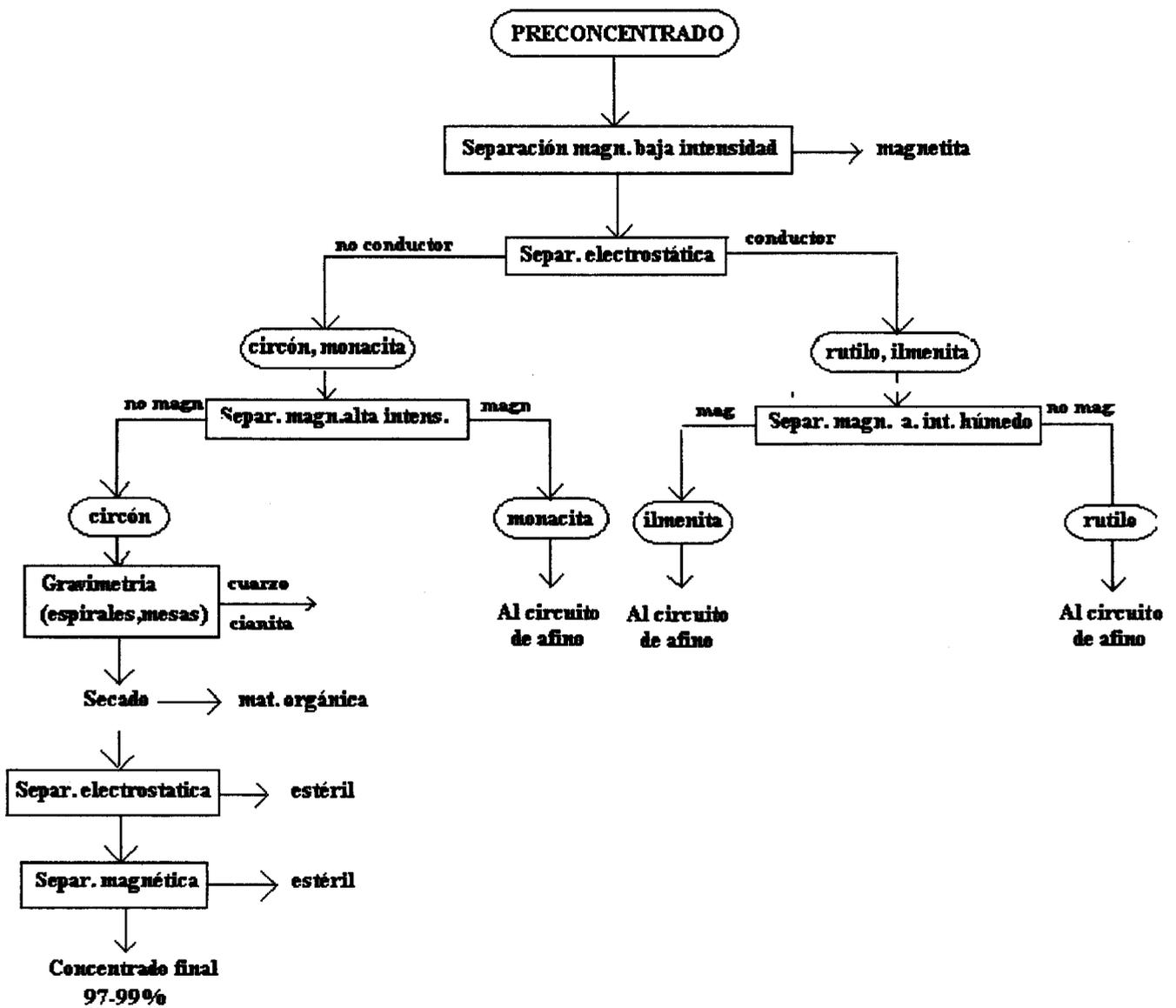


Fig.1 Esquema de tratamiento de arenas de minerales pesados

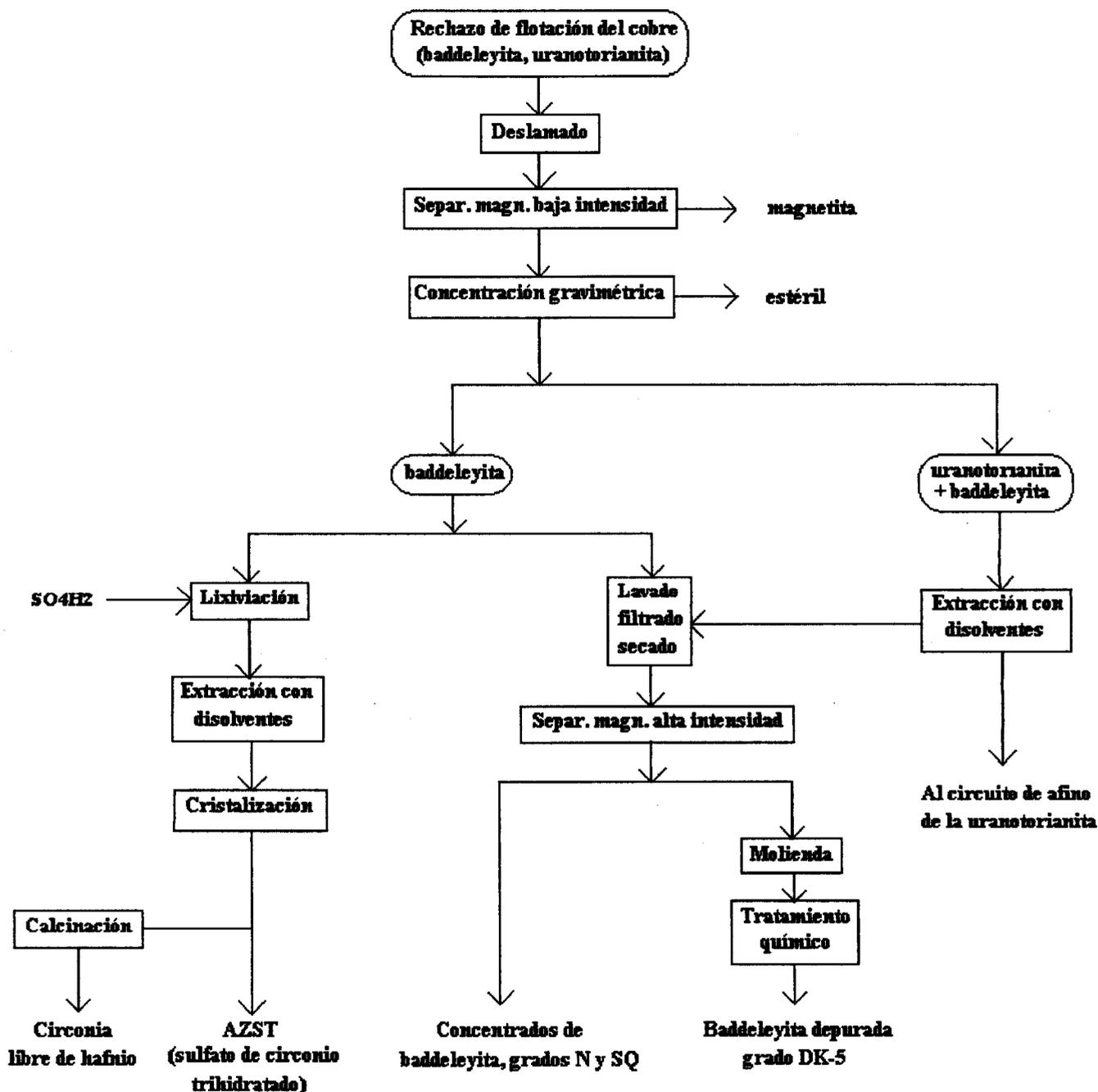


Fig.2 Esquema de tratamiento de la baddeleyita (PMC)

y unos mixtos de urano-torianita y baddeleyita, que pasan al circuito de concentración de los minerales radiactivos. Estos se extraen con disolventes, quedando un residuo de lixiviación enriquecido en baddeleyita, que se envía al circuito de esta última.

El preconcentrado gravimétrico de baddeleyita se divide en dos partes, según necesidades del mercado: una se destina a la producción de concentrados comerciales de baddeleyita, la otra a la fabricación de circonia libre de hafnio y de sulfato trihidratado de circonio (AZST). La primera se junta con el residuo de lixiviación de la urano-torianita y, tras lavado, filtrado y secado, se somete a separación magnética de alta intensidad, obteniéndose dos fracciones, la primera destinada a preparar los concentrados comerciales denominados grados N y SQ, la segunda a una baddeleyita especial depurada químicamente, llamada DK-5.

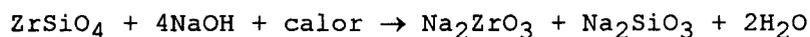
1.4.3.- De procesado

1.4.3.1.- De productos no metálicos

El óxido de circonio químico (circonia) se prepara a partir del circón, bien por el método de fusión por plasma, bien mediante técnicas de arco eléctrico. El primero consiste en calentar los concentrados de circón finamente dividido por encima de su temperatura de disociación, evitando la coalescencia de las partículas, hasta formar cristalitos de circonia extremadamente pequeños y sílice amorfa vítrea. El óxido de circonio caliente se enfría rápidamente, eliminándose la sílice vítrea por lixiviación con una solución de hidróxido sódico.

La producción de circonia o de algunas sales por medio del arco eléctrico se efectúa sometiendo a la acción de éste una mezcla estequiométrica de cal y circón durante un tiempo y a una temperatura bien determinados, para obtener un clinker de circonato cálcico y silicato tricálcico. El clinker se enfría seguidamente de forma muy controlada, a fin de conseguir primero la disociación del silicato tricálcico en silicato dicálcico y cal, y posteriormente la desintegración del clinker en un polvo muy fino integrado por éstos y en cristalitos más gruesos de circonato cálcico, que se recuperan fácilmente mediante clasificación por aire o flotación. Los cristales de circonato son solubles en los ácidos, obteniéndose la circonia u otras sales mediante ataque con los reactivos adecuados.

La circonia puede fabricarse también atacando el circón con hidróxido sódico en caliente, a unos 600°C, para obtener primeramente circonato sódico, de acuerdo con la reacción siguiente:



El silicato sódico se elimina con agua, y el circonato resultante se calcina para obtener un óxido impuro, que se purifica mediante lixiviación con sulfúrico y nueva calcinación. En lugar del hidróxido sódico puede emplearse el carbonato sódico, pero éste requiere temperaturas próximas a los 1.000°C para reaccionar con el circón.

Otro procedimiento consiste en la cloruración del circón en presencia de carbono a temperaturas de 800° a 1.200°C, verificándose la reacción:



El tetracloruro de circonio así obtenido se destila a 150°-180°C, eliminándose las impurezas (Fe, Ti, Al, Si) por hidrólisis, y recogiendo la circonia por cristalización.

Como ya se ha dicho, la circonia puede presentarse en tres formas cristalográficas: la monoclinica, estable hasta 1.170°C; la tetragonal, entre dicha temperatura y 2.370°C, y la cúbica, por encima de esta última. Los cambios de fase que pueden producirse por enfriamiento, que implican una expansión de volumen, pueden deteriorar, incluso romper, los objetos fabricados con ella. La adición de óxidos metálicos cúbicos en solución sólida a la circonia consigue la estabilización de la forma cúbica de ésta desde la temperatura ambiente hasta la de fusión (unos 2.700°C); si la cantidad añadida es insuficiente, se obtiene circonia parcialmente estabilizada, compuesta por la fase cúbica ya estable, la tetragonal metaestable y/o la monoclinica estable. La circonia parcialmente estabilizada es considerablemente más tenaz que la estabilizada totalmente, a causa de que las finas partículas de la fase tetragonal que aquélla incluye desvían los choques que se propagan a través de la cerámica. Los óxidos metálicos normalmente utilizados para estabilizar la circonia son la magnesia (MgO), la cal (CaO) y la itria (Y₂O₃).

Los cambios que se producen durante la transición de la circonia metaestable a la fase monoclinica es utilizada para incrementar la resistencia mecánica de una cerámica (particularmente, de la tenacidad), mediante

el proceso llamado de "entesamiento por transformación" (transformation toughening). La transformación de los cristales es inducida por el campo de tensiones que progresan por delante de los microchoques originados por el calentamiento, viniendo acompañada por un cambio de volumen de los cristales, que provocan esfuerzos cortantes dentro de la circonia cúbica circundante, la cual reacciona amortiguando los microchoques.

Dicho proceso puede aplicarse igualmente en cerámicas mixtas como las de alúmina-circonia, pero también en las de circonia con espinela, mullita y carburo de silicio, obteniéndose mejoras en la resistencia mecánica.

Ultimamente se han desarrollado cerámicas de circonia compuesta en su totalidad por la fase tetragonal: son las llamadas TZP (policristales de circonia tetragonal), obtenidas por tratamiento térmico de circonia estabilizada con itria. Las TZP son muy resistentes y tenaces, pero pueden degradarse por el agua a temperaturas superiores a 250°C.

Para la obtención de la circonia total o parcialmente estabilizada, el óxido estabilizante debe mezclarse con ella tan íntima y regularmente como sea posible. En la mayoría de los casos es suficiente efectuar la mezcla mediante molienda intensiva, pero es posible conseguir una distribución completamente homogénea de ambos componentes a partir de la precipitación controlada de sus hidróxidos. La hidrólisis de una mezcla de oxiclورو de circonio y de cloruro de itrio produce un hidróxido mixto $Zr(OH_4).xY(OH)_3$, que se destila y calcina a unos 900°C, obteniéndose un fino polvo activado, con buenas propiedades de compactación y alta densidad.

Otro proceso comercial consiste en añadir nitrato de itrio a la circonia, con posterior calcinación a 1.200°C. El resultado es una circonia estabilizada cuyos granos individuales están recubiertos por una fina capa de itria. Productos pulverulentos parecidos pueden producirse mediante las técnicas de deposición química de vapor (CVD).

Los objetos comerciales de circonia parcialmente estabilizada se conforman por sinterización del polvo a temperaturas próximas a 1.700°C. Los tratamientos térmicos posteriores tienen un efecto significativo sobre la microestructura de la cerámica y, por tanto, sobre sus propiedades físicas. Así, mientras que en la circonia cúbica la resistencia a la flexión es de 170 MPa (1 megapascal = 10^6 newton/m²), en la calcinada y parcialmente

estabilizada con un 3,5% CaO es de 200 MPa; tras una permanencia de varias horas a 1.300°C, puede subir a 650 MPa.

Los policristales de circonia tetragonal, usualmente con un 5,5% de itria, se comercializan en forma de polvo de 0,75 μm de tamaño medio, que puede sinterizarse a temperaturas inferiores a 1.400°C durante 2 horas; su resistencia a la flexión supera los 1.200 MPa, y a la tracción los 18-19 MPa $\sqrt{\text{M}}$.

En las cerámicas de estructura dúplex la adición de circonia tiene por misión incrementar sustancialmente su resistencia mecánica; así, p.e., un 15% de circonia añadida a la alúmina puede asegurar 700 Mpa y 12 MPa $\sqrt{\text{M}}$ respectivamente, consiguiéndose una reducción de costes respecto a la circonia pura; este tipo de cerámica se está utilizando ya para herramientas de corte. La adición de un 20-25% de circonia al nitruro de silicio dobla la resistencia a la tracción de éste, si bien el empleo de esta mezcla resulta limitado por la posibilidad de oxidación a temperaturas relativamente bajas.

Una cerámica mixta especialmente resistente es la formada por TZP con un 20% de alúmina, con moldeo de los objetos por el método de compresión isostática en caliente (HIPping); se pueden alcanzar resistencias a la flexión de 2.500 MPa y a la tracción de 6 MPa $\sqrt{\text{M}}$, no degradándose la mezcla con el agua caliente y presentando una mayor resiliencia que las TZP.

1.4.3.2.- Metal y aleaciones

Como ya se ha dicho, el circonio metal no se obtuvo con suficiente grado de pureza hasta 1925, en que se hizo público el proceso de Boer-van Arkel, el cual se empleó comercialmente a partir de 1945 para la producción industrial de circonio dúctil. En realidad se trata de un método de refinado, en el cual el circonio impuro se hace reaccionar con vapor de yodo a 200°C en reactores de inconel, hastelloy B o mejor de molibdeno, obteniéndose tetrayoduro de circonio gaseoso, y dejando la mayor parte de las impurezas, excepto el hafnio, en estado sólido. Seguidamente el tetrayoduro se difunde sobre un filamento eléctrico calentado a 1.200°C, sobre el que la reacción se hace reversible: el circonio elemental de alta pureza se deposita sobre el filamento, regenerándose vapor de yodo para su reutilización. A medida que aumenta el espesor del depósito de circonio, se hace necesaria una ma-

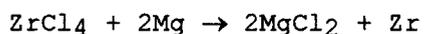
yor intensidad de corriente, pudiéndose conseguir grosores de 30-40 mm con intensidades de 2.000 A. El circonio así obtenido, conocido como **crystal bar**, es de alta pureza, con contenidos máximos de 300 ppm Fe, 200 ppm O, 25 ppm N y 15 ppm Cr, pero el coste de operación es muy elevado.

En 1944 el US Bureau of Mines inició un proyecto de investigación para la producción de circonio y de titanio de alta pureza a escala comercial, bajo la dirección del Dr W.J.Kroll, que culminó con el desarrollo del proceso metalúrgico conocido con el nombre del director del proyecto, y consistente en la transformación del metal contenido en los minerales en tetracloruro y la subsiguiente reducción de éste con magnesio fundido en atmósfera inerte. El proceso fue adoptado por la industria privada norteamericana en 1953, y ésta pronto fue capaz de obtener importantes cantidades de circonio metal de alta pureza con unos costes razonables.

El proceso Kroll se inicia con la transformación del circón en tetracloruro. En un principio la cloruración se efectuaba en dos etapas: primero una mezcla de circón y carbono (grafito) se fundía en un horno de arco a temperaturas superiores a 3.500°C, obteniendo carbonitruro de circonio y eliminándose la mayor parte del silicio; seguidamente, el carbonitruro se cloruraba en un horno vertical, siendo exotérmica la reacción; se añadía algo de carbono a la carga para eliminar el ZrO₂ remanente en el carbonitruro. Los gases de tetracloruro de Zr producidos se desgasificaban a baja presión para eliminar SiCl₄ y TiCl₄, y se condensaban en un condensador de níquel.

En la actualidad el ZrCl₄ se obtiene por cloruración directa del circón en hornos de lecho fluidificado con carbono. La reacción es endotérmica, requiriendo temperaturas superiores a 1.150°C para conseguir unas tasas de recuperación aceptables.

El tetracloruro de circonio así obtenido se reduce con magnesio fundido en crisol de acero inoxidable, en presencia de atmósfera inerte (generalmente de helio), a temperatura del orden de 825°C, de acuerdo con la reacción:



El producto resultante es una mezcla de esponja de circonio y de cloruro magnésico, que se destila en una campana de vacío para separar este último. El circonio obtenido es todavía muy impuro, por lo cual se le tri-

tura, clasifica y compacta en forma de un electrodo consumible, que se funde en horno de arco con atmósfera inerte, obteniéndose un lingote de primera fusión. A su vez, éste se utiliza nuevamente como electrodo consumible para producir un lingote de segunda fusión metalúrgicamente homogéneo, que se mecaniza para conseguir una superficie limpia, quedando listo el metal para la fabricación de piezas.

Con anterioridad a 1950 no se separaba el hafnio del circonio, ya que aquél no perjudicaba a éste en la mayoría de sus aplicaciones. Sin embargo, no sucede lo mismo en su uso en la industria nuclear, pues el Hf incrementa su capacidad de absorción de neutrones, lo que resulta indeseable como contenedor del combustible o como material estructural, por lo que el grado nuclear exige contenidos en hafnio inferiores a 100 ppm.

Después de dos años de investigación, el USBM consiguió en 1949 un proceso de extracción del Hf mediante disolventes, montando en 1951, en Oak Ridge (North Tennesy), una planta de purificación, que en 1953 tenía una producción de 300.000 lb/a de circonio libre de hafnio y 7.000 lb/a de este último. Por esas fechas Carborundum Metals Inc inició la producción de circonio puro y de óxido de hafnio con los procesos desarrollados por el USBM, por lo que éste cerró su planta en 1955, reabriéndola en marzo de 1956 a requerimiento de la Atomic Energy Commission; la operación de la misma fue encomendada a Wah Chang Corp. El USBM cerró definitivamente su instalación en 1958, quedando desde entonces el suministro de Zr y Hf en manos de las dos compañías privadas citadas.

El proceso de extracción del Hf consiste en disolver el tetracloruro de circonio más hafnio en una disolución acuosa de ácido clorhídrico y tiocianato amónico, que se introduce por la parte superior de una columna vertical. Por su parte inferior, y a contracorriente, se inyecta un disolvente orgánico, tal como la metil-isobutil-cetona, más ligero que la solución acuosa y no miscible con ésta. El tiocianato de hafnio formado en la fase acuosa es arrastrado preferentemente por el disolvente orgánico, del que se separa con ácido sulfúrico en forma de sulfato. Este se trata con hidróxido amónico, precipitando el hafnio en forma de hidróxido, que se calcina para obtener el óxido.

El lingote de circonio es susceptible de mecanización en una amplia gama de procesos (forja, extrusión, laminación en caliente y en frío, estirado, trefilado, plegado, embutición), pero siempre con un estricto control

de los tratamientos térmicos necesarios y de la posible contaminación con otros elementos.

Las aleaciones de circonio más conocidas y empleadas son las llamadas **zircaloy**s, a base de Zr y Sn; éstas, destinadas a la industria nuclear, se obtienen fundiendo una mezcla de circonio libre de hafnio y estaño en crisol de grafito en hornos de inducción, al vacío o en atmósfera inerte, o en hornos de arco.

Para usos no nucleares el circonio forma parte de varias aleaciones, añadiéndose generalmente como ferrocirconio o ferro-silico-circonio. El primero se prepara a partir del óxido (baddeleyita o circonia), lo más limpio posible de sílice, azufre y fósforo, por reducción con aluminio en presencia de hierro. La reacción precisa un gran aporte de calor, realizándose en hornos eléctricos con revestimiento de magnesita; la carga consiste en una mezcla de ZrO_2 , cascarilla de laminación (Fe_3O_4), chatarra de acero, cal y espato flúor, que se vierte en el horno una vez que el aluminio en lingote se ha fundido. El rendimiento en Zr de la operación es tanto menor cuanto mayor sea el contenido en Zr que se pretende obtener en la ferroaleación; así, para una ley del 50% Zr se recupera tan sólo el 28-30% de éste, mientras que para un tenor del 30% el rendimiento asciende al 50%.

El Fe-Si-Zr se fabrica a partir de concentrados de circón, previamente lavados con ácidos clorhídrico o sulfúrico diluidos, pudiendo emplearse la reducción con carbón o con aluminio. En el primer método una mezcla de circón, carbón de madera, ferrosilicio y cal se funde en horno eléctrico, obteniéndose un Fe-Si-Zr con un 25% Zr, 40% Si, 0,2% C y el resto Fe; el rendimiento en Zr es de un 40%, aproximadamente. En la reducción con aluminio, la carga de circón, ferrosilicio y cal se vierte sobre el Al fundido en un horno eléctrico de los usados en siderurgia; partiendo de un circón con 47% Zr y 40% Si, se obtiene una ferroaleación con 28% Zr, 25% Si, 5% Al, 0,1% C y el resto Fe. Este procedimiento es más costoso que el anterior, por lo que solo se utiliza cuando se requiere una mayor proporción de Zr a Si.

1.5.- USOS

El **circón** en granulometría de arena se usa en fundición para preparar los núcleos y como recubrimiento de los moldes; la forma de los granos es importante, pues los redondeados necesitan menos aglomerante que los angulosos o irregulares. Se requiere un mínimo de 65% ZrO_2 y un máximo de 0,3% de Fe_2O_3 y TiO_2 . En *investment casting* la harina de circón, mezclada con sílice coloidal en proporción de un 70-80% de la primera y el resto de arena, constituye el recubrimiento primario de los moldes, con arena de circón como grano de estuco. En EEUU se vigila estrechamente el contenido en metales pesados, que debe ser inferior a 25 ppm Pb, 75 ppm Zn, 1 ppm Bi, 25 ppm Sn y 160 ppm Ce.

La industria de refractarios utiliza arena de circón para la fabricación de ladrillos para recubrimiento de los cubilotes de acero, de hornos para vidrio y para la fusión de aluminio y otros metales. Las propiedades físicas y químicas tienen igual importancia; el contenido en Al_2O_3 debe ser inferior a 0,2%, en tanto que la presencia de Fe y Ti tiene menor trascendencia. Se prefiere un bajo contenido en humedad y un tamaño de grano redondeado. En la colada continua de acero, el circón se usa para recubrir las boquillas por las que fluye el acero fundido, a fin de prevenir su enfriamiento. El factor crucial es el tamaño de las partículas, siendo deseable un alto porcentaje de la fracción 110-130 μ ; desde el punto de vista químico, son perjudiciales las impurezas de bajo punto de fusión, por lo que debe tener menos del 0,1% de estauroлита y sustancias similares.

En cerámica se utiliza como opacificante de los esmaltes de porcelana, preferentemente en forma de harina, siendo decisivos los contenidos en Fe y Ti, que deben ser bajos para asegurar la blancura de los vidriados.

La **baddeleyita** se emplea en la manufactura de abrasivos AZ (alúmina sintética-circonia), de colorantes cerámicos, de refractarios y de productos químicos de circonio, entre otros usos menores.

De los compuestos de circonio, el más importante es el óxido, la **circonia**, que encuentra aplicación como refractario en siderurgia, crisoles, aislamiento térmico en hornos de inducción de alta frecuencia, manufactura de refractarios especiales AZS (alúmina-circonia-sílice), etc.; la circonia estabilizada se usa en moldes y baños para fundición de metales reactivos y refractarios.

La industria de vidrio y cerámica utiliza circonia para la fabricación de crisoles, substratos de equipos electrónicos, como opacificante de sanitarios, baldosas y azulejos, como componente de vidriados, colorantes y esmaltes de porcelana, etc. La circonia disminuye la expansión térmica del vidrio e incrementa la absorción infrarroja y ultravioleta, así como la resistencia química.

La circonia parcialmente estabilizada y endurecida se usa en cerámica avanzada, incluyendo partes de motores de automóvil, troqueles y matrices de extrusión no férrea, recubrimientos resistentes al desgaste, válvulas y asientos de éstas resistentes a la erosión y corrosión, protección de motores a reacción y en cuchillas de corte industrial. La cerámica de circonia estabilizada con itria (óxido de itrio) se emplea en los sensores de oxígeno de los sistemas de escape de motores de coche, que posibilitan el ajuste automático de la relación aire/combustible a fin de mejorar el consumo de éste y reducir las emisiones contaminantes.

La circonia actúa como activador del fósforo en los cátodos de luz fluorescente, añadiéndose también como aditivo a los filamentos incandescentes; otra aplicación es como piedra preciosa de imitación (circonia cúbica).

Otros compuestos de circonio de aplicación industrial son los **sulfatos** (ácido y básico), **carbonatos** (básico y amónico), **alcóxidos**, **acetato**, **fluoruros**, **hidróxido**, **oxicloruros** y **propionatos**. Se usan como antitranspirantes, antídoto de la hiedra venenosa, agente fluorante de la pasta de dientes, curtido de pieles (sulfato), tratamientos hidrófugos y antisuciedad de textiles (alcóxidos y acetatos), secante en pinturas, lacas y tintes (alcóxidos), protección del acero inoxidable (alcóxidos), preparación de

fármacos contra la úlcera de estómago y de cambiadores de iones en la diálisis renal, elaboración de ceras poliméricas, adhesivos, catalizadores, etc.

El **circonio metal** no suele emplearse solo, sino aleado con diversos elementos. En aplicaciones nucleares las aleaciones más conocidas y empleadas son las *zircalloys*, a base de circonio de grado nuclear (<100 ppm Hf) y Sn, con adición de Fe, Ni y Cr; están destinadas al recubrimiento del combustible y para diversos componentes estructurales del reactor. Se conocen cuatro tipos, numerados 1, 2, 3 y 4, de los que los más usuales son el 2, con 1,5% Sn, 0,12% Fe, 0,1% Cr y 0,05% Ni, y el 4, con la misma ley de Sn y 0,2% Fe y 0,1% Cr. El Sn, junto con Fe, Cr y Ni, mejora las propiedades mecánicas del circonio a temperatura ordinaria y en caliente, así como la resistencia a la acción del agua a temperaturas elevadas, incluso en presencia de nitrógeno. La adición de un 1% de Zr a las aleaciones base de niobio incrementa su resistencia a la corrosión por los metales alcalinos fundidos y el carburo de uranio, por lo que encuentran aplicación también como revestimiento del combustible nuclear. Otra aleación de empleo en reactores en la que entra minoritariamente el circonio es la llamada *fisio*, compuesta por casi 50% Mo, 40% Ru, 5% Rh, 3% Pd, 2% Zr y 0,1 Nb, que se utiliza como elemento de aleación con combustibles nucleares.

Para usos no nucleares la propiedad del circonio más apreciada es su resistencia a la corrosión, por lo que las industrias química y textil lo utilizan en ambientes corrosivos: tuberías, cambiadores de calor, serpentines, evaporadores, etc. Otros usos minoritarios son en tubos rectificadores, impulsores de polvo de metal para armamentos explosivos, blindajes e imanes superconductores. El circonio forma parte de varias aleaciones, añadiéndose generalmente en forma de ferrocirconio o de ferro-silico-circonio, el primero con hasta 50% Zr, el segundo con 25-28% Zr. Añadido al acero, el circonio actúa como un poderoso desoxidante, elimina el azufre (lo que disminuye la fragilidad en caliente), inhibe el crecimiento del grano, estabilizando su tamaño (calmado del acero), mejora la fragilidad al choque térmico a muy bajas temperaturas (-50°/-70°C), favorece la formación de lámina de grafito en el arrabio, fija el nitrógeno evitando el envejecimiento del acero, elimina las impurezas no metálicas, incluso gaseosas, y es un agente endurecedor en los tratamientos térmicos. El porcentaje de Zr añadido al acero varía del 0,05 al 0,2%. Además, forma parte de algunos

aceros al Ni-Mn para chapas blindadas y de aceros especiales de alta tenacidad a bajas temperaturas.

La adición de menos del 1% Zr al magnesio metal o a las aleaciones de Mg-Zn, Mg-tierras raras y Mg-Th incrementa su resistencia y su ductilidad. La compañía Magnesium Electron Ltd, subsidiaria del grupo británico ALCAN, fue la primera que empezó en 1945 la producción de aleaciones de Mg-Zr para la aviación militar. Las aleaciones de Mg-Zn-Zr tienen del 2 al 6% Zn y del 0,5 al 1% Zr, no debiendo pasar las impurezas del 0,1%; las de Mg-TR-Zr, 3% TR y 0,25-0,6% Zr, incluyendo alguna hasta 3% Zn, teniendo gran resistencia a altas temperaturas; entre las de Mg-Th-Zr destaca la HK31A, con 3% Th y 0,7% Zr, también muy resistente a temperaturas elevadas. Las aleaciones MSR de Magnesium Electron tienen 2-3% Ag, 0,4-1% Zr y 1,2-3% TR (el resto, Mg), ofreciendo gran resistencia a temperaturas superiores a 200°C, encontrando aplicación en aeronáutica y balística.

Otras aleaciones minoritarias de Zr son las llamadas *silcaz* (35-40% Si, 7% Al, 0,5% B, 10% Ti, 10% Ca, 4% Zr) y *silvaz* (39-41% Si, 6% Al, 0,5% B, 6% V, 6% Zr), que se usan para introducir boro en el acero, consiguiendo de este modo un temple profundo. La industria electrónica consume pequeñas cantidades de circonio, incluyendo el titanato de Pb-La-Zr (PLZT), para instrumentos y equipos ópticos y electroópticos. La aleación 80% Al-20% Zr es muy resistente a la corrosión por agua de mar.

Finalmente, en base Zr, y aparte de los circaloys ya mencionados, las aleaciones con niobio tienen aplicación en la construcción de imanes superconductores.

1.6.- PRODUCTOS SUSTITUTIVOS

Existe una fuerte competencia entre las arenas de circón y las de cromita, estaurolita y olivino en el campo de la fundición y el moldeo de metales, en función directa del precio de unas u otras.

Los refractarios de dolomita y espinela pueden reemplazar a los de circón en ciertas aplicaciones de alta temperatura, tendencia iniciada en el Japón; aunque las mag-espinelas son más caras, su vida útil es mucho mayor, estimándose en 140-160 cargas de horno frente a 50-80 en el caso de refractarios de circón. En Estados Unidos están siendo parcialmente sustituidos por cromita y alúmina.

El dióxido de titanio y el óxido de estaño pueden reemplazar a la circonia como opacificante en vitrocerámica y esmaltes.

El acero inoxidable puede sustituir al circonio en materiales estructurales para reactores nucleares, y el aluminio, niobio y vanadio como contenedores del combustible, dependiendo del diseño del reactor. En aplicaciones férreas, el circonio compite con muchos otros metales: manganeso, vanadio y otros son también desoxidantes; el titanio es un desnitrificador ligeramente mejor; aluminio y titanio también inhiben el crecimiento del grano, y vanadio y cromo mejoran igualmente la resistencia a baja temperatura.

El acero inoxidable, tántalo y titanio pueden reemplazar al circonio en muchas aplicaciones industriales resistentes a la corrosión, aunque con vida más corta o un significativo incremento de costes.

2.- PANORAMA MUNDIAL

2.1.- RESERVAS

Las reservas mundiales de minerales de circonio se evalúan en 49 Mt de ZrO₂ contenido (equivalentes a 36,3 Mt de metal), que en casi un 76% se concentran en Australia y Africa del Sur, como se desprende del cuadro siguiente:

CUADRO II.- DISTRIBUCION DE LAS RESERVAS DE CIRCONIO (Mt ZrO₂)

<u>PAISES</u>	<u>RESERVAS</u>	<u>% sobre total</u>	<u>% acumulado</u>
Australia	23,3	47,6	47,6
Sudáfrica	13,8	28,2	75,8
URSS(antigua)	4,0	8,2	84,0
Estados Unidos	3,2	6,5	90,5
India	2,1	4,3	94,8
Brasil	1,0	2,0	96,8
Sri Lanka	0,6	1,2	98,0
China	0,5	1,0	99,0
Sierra Leona	0,2	0,4	99,4
Malasia y Tailandia	0,2	0,4	99,8
Madagascar	0,1	0,2	100,0
TOTAL	49,0	100,0	

Fuentes: Mineral Facts and Problems, 1985 y Min. Comm. Summaries, 1992, USBM

Obsérvese la fuerte concentración de las reservas, presentando esta distribución un índice de Lorenz de 0,77.

Por continentes, las mencionadas reservas se reparten como sigue:

Oceanía	47,6%
Africa	28,8%
América { Norte	6,5%
\ Sur	2,0%
Europa (ex-URSS)	8,2%
Asia	6,9%

2.2.- PRODUCCION DE MINERALES

2.2.1.- Evolución de la producción mundial

La producción mundial de concentrados de circonio alcanzó su nivel récord en 1989 con 962.000 t, aunque no así en cuanto a contenido en ZrO_2 , que se consiguió el año anterior (632.131 t). A partir de las 715.000 t extraídas en 1981, se rozaron las 800.000 en 1984, se superaron las 950.000 en 1988 y, tras el máximo citado de 1989, cayó un 6,9% en 1990 y nuevamente un 9% en 1991 (Cuadro III). La tasa media anual acumulativa en el período considerado fué del 0,6%, con un tramo de + 2,9% de 1980 a 1988 y otro de - 7,9% de 1989 a 1991.

CUADRO III.- PRODUCCION MUNDIAL DE MINERALES DE CIRCONIO (t concentrados)

<u>Año</u>	<u>Producción</u>	<u>Año</u>	<u>Producción</u>
1980	762.000	1986	843.000
1981	715.000	1987	859.000
1982	740.000	1988	957.000
1983	719.000	1989	962.000
1984	790.000	1990	896.000
1985	855.000	1991	815.000

La producción de concentrados por países habida en los últimos cinco años es la recogida en el Cuadro IV, expresándose la misma en el Cuadro V en t de ZrO_2 contenido, de acuerdo con las leyes medias conocidas o calculadas para cada empresa productora.

Refiriéndonos a óxido contenido en los concentrados, Australia y Sudáfrica acaparan el 69,6% de la oferta total, porcentaje que sube al 91,8% si se añaden Estados Unidos y la antigua URSS; el índice de concentración de Lorenz relativo a 1991 es muy alto, de 0,737, como era de esperar dada la distribución existente, aunque algo menor del correspondiente a 1987 (0,740), por el mayor peso adquirido por Sudáfrica, en detrimento de Australia.

CUADRO IV.- PRODUCCION DE MINERALES DE CIRCONIO POR PAISES (t concentrados)

<u>PAISES</u>	<u>1987</u>	<u>1988</u>	<u>1989</u>	<u>1990</u>	<u>1991</u>
Australia	456.590 ¹	505.888 ¹	511.000 ²	442.000 ²	309.000 ³
Sudáfrica					
circón ⁴	115.000	135.000	145.000	150.000	230.000 ²
baddeleyita	16.715 ⁵	18.216 ⁵	18.000 ⁴	20.500 ⁴	19.500 ⁴
Estados Unidos ²	114.651	117.606	118.388	102.073	103.140
URSS (antigua) ²	85.000	85.000	90.000	90.000	80.000
Brasil	18.140 ¹	28.029 ¹	19.000 ²	33.000 ²	20.000 ²
India ²	16.000	17.000	16.000	18.000	18.200
China ²	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000
Malasia	17.828 ¹	25.671 ¹	18.704 ¹	12.000 ^e	7.000 ⁷
Tailandia	1.532 ¹	5.098 ¹	1.496 ¹	4.000 ^e	3.500 ^e
Sri Lanka	2.500 ¹	4.000 ⁶	9.000 ^e	9.000 ^e	9.000 ⁷
Vietnam	sd	sd	sd	sd	1.000 ⁷
TOTAL (redond.)	859.000	957.000	962.000	896.000	815.000

Fuentes: 1) BGS 2) Min. Comm. Summaries, USBM 3) Ind. Minerals, jun. 1992 4) Met.&Min. Annual Review
5) Ind. Minerals, ag.1989 6) Min. Yearbook, USBM, 1988 7) Ind. Minerals, sept. 1992
e) estimación sd: sin datos

CUADRO V.- PRODUCCION DE MINERALES DE CIRCONIO POR PAISES (t ZrO₂ conten.)

<u>PAISES</u>	<u>1987</u>	<u>1988</u>	<u>1989</u>	<u>1990</u>	<u>1991</u>
Australia	301.349	333.886	337.260	291.720	203.940
Sudáfrica	91.214	105.693	111.980	117.692	168.707
Estados Unidos	74.523	76.444	76.952	66.347	67.041
URSS (antigua) ^e	55.000	55.000	58.000	58.000	52.000
Brasil	11.791	17.658	11.970	20.460	12.400
India	10.400	11.050	10.400	11.700	11.830
China ^e	9.750	9.750	9.750	9.750	9.750
Malasia	11.588	16.686	12.157	7.800 ^e	4.550 ^e
Sri Lanka	1.625	2.600	2.394 ^e	2.394 ^e	2.394 ^e
Tailandia	1.011	3.364	987	2.640 ^e	2.310 ^e
Vietnam	sd	sd	sd	sd	580 ^e
TOTAL (redond.)	568.251	632.131	631.850	588.503	535.502

Nota: Coyunturalmente han producido alguna cantidad Nigeria y Sierra Leona.

La fig. 3 ilustra la evolución reciente de la extracción de minerales de circonio en los cuatro países citados, apreciándose la caída de la aportación australiana frente al fuerte incremento de la sudafricana, mientras que Estados Unidos y la antigua URSS han mantenido relativamente estable su nivel de producción.

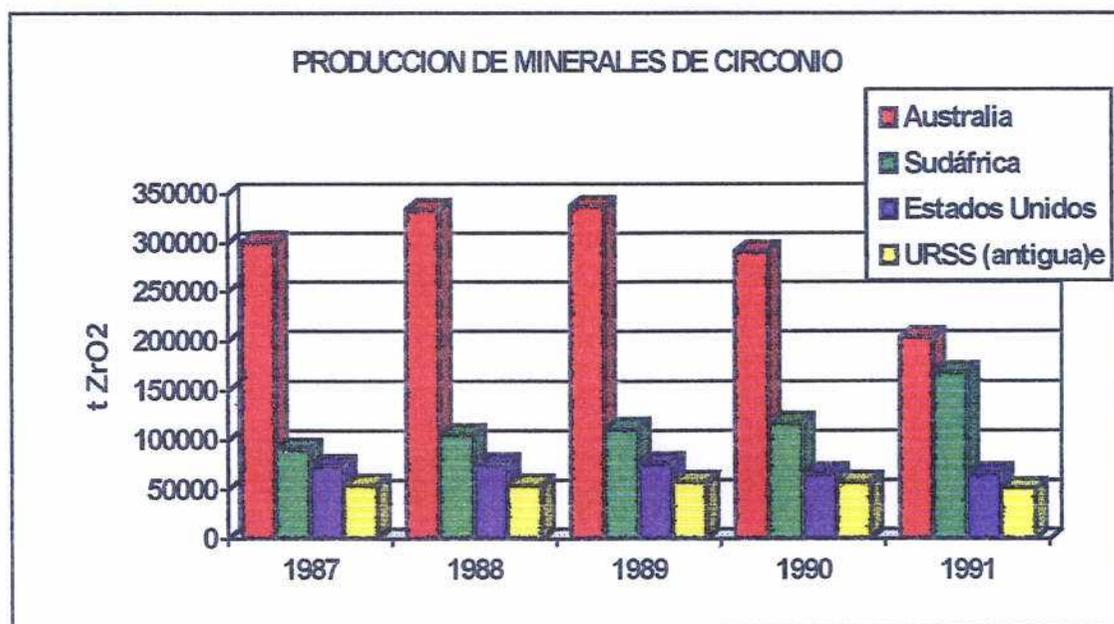


Fig. 3

2.2.2.- Países productores

2.2.2.1.- Australia

Australia es el primer país del mundo tanto en reservas (47,6%) como en producción de minerales de circonio, si bien su peso, que en 1987 era del 52,84% y del 53,56% en 1989, bajó al 36,50% en 1991, afectando fuertemente a su industria extractiva la recesión de la demanda, el exceso de producción y la subsiguiente caída de los precios. Nota distintiva de la minería australiana de minerales pesados ha sido la irrupción masiva de capital japonés en la segunda mitad de la década de los 80, significando en 1991 el 27% de su producción total de circonio.

El circonio australiano se extrae como coproducto de la explotación de arenas de playa, en las que los minerales principales son los de titanio (ilmenita-rutilo-leucoxeno), beneficiándose también monacita y, ocasionalmente, magnetita y granate. Los yacimientos se sitúan tanto en la costa

Este como en la Oeste, siendo reputados los primeros por la calidad de su circón, en tanto que los segundos son los gigantes de la ilmenita. Las principales empresas productoras son las siguientes:

RGC Mineral Sands Ltd, que fue adquirida en su 100% a Associated Mineral Consolidated Ltd por Renison Goldfields Consolidated Ltd (la cual, a su vez, pertenece en un 48% al Hanson Trust de Gran Bretaña), explota dos áreas en Australia Occidental, Capel y Eneabba. En **Capel**, situada 200 km al Sur de Perth, el arranque se efectúa en seco mediante rotopala, teniendo in situ un concentrador con capacidad de 160.000 t/a de ilmenita, 15.000 t/a de ilmenita alterada, 3.000 t/a de leucoxeno, 15.000 t/a de circón grado standard (65% ZrO_2 , 0,2% Fe_2O_3) y 1.000 t/a de monacita. En la actualidad no se está separando el circón, sino que se le está apilando para futuro tratamiento cuando el mercado lo permita.

En **Eneabba**, unos 300 km al Norte de Perth, la compañía posee tres minas: Eneabba Norte (en seco), y Eneabba Sur y Eneabba Oeste (mediante dragado). La capacidad combinada es de 600.000 t/a de ilmenita, 120.000 t/a de rutilo, 300.000 t/a de circón (66% ZrO_2 , 0,07-0,08% Fe_2O_3) y 12.000 t/a de monacita. En enero de 1991 se cerró Eneabba Norte, volviéndose a abrir en abril de 1992, a la par que se clausuraba la explotación de Eneabba Sur y Oeste.

La compañía opera dos plantas de rutilo sintético en Capel (12.500 y 47.500 t/a de capacidad) y otra en Narngulu (144 km al N de Eneabba, de 260.000 t/a), pero se trabaja por debajo del 50% de la capacidad. El circón se exporta a Japón, Europa Occidental y Estados Unidos, para refractarios, cerámica y vidrio.

Cable Sands (WA) Pty Ltd es la pionera de la explotación de ilmenita de Australia Occidental, que inició en 1956, año en el que extrajo 3.240 t. Cable Sands era propiedad al 100% de Queensland Mines Ltd, subsidiaria a su vez de Pioneer International Ltd, la cual a finales de 1989 decidió vender todos sus intereses en arenas minerales a la japonesa Nissho Iwai Corp.

Explota dos minas secas en Australia Occ., en **Waroona** y en el área de **Bunbury-Busselton**, con planta de concentración en seco en Bunbury, y capacidad de 240.000 t/a de ilmenita, 15.000 t/a de circón, 6.000 t/a de leucoxeno y 1.000 t/a de monacita. El circón se produce en grado standard

(mín. 65% ZrO₂) y premium (mín. 65,5%) para el mercado cerámico de Europa y el área del Pacífico.

Si el mercado lo permite, la compañía tiene previsto para 1994 el inicio de la explotación del yacimiento de **Jangardup**, en la costa Sur, 100 km al Sur de Bunbury, al ritmo de 180-200.000 t/a de ilmenita, 8.000 t/a de circón, 8.000 t/a de leucoxeno y 2.000 t/a de monacita.

Tiwest Joint Venture, propiedad al 50% de Minproc Resources Pty Ltd y de KMCC Western Australia Pty Ltd, subsidiarias respectivamente de Minprocs Holdings Ltd y de la estadounidense Kerr McGee Chemical Corp., explota desde febrero de 1990 una serie de playas antiguas conocidas como **Munbinea Shoreline**, en Cooljarloo, cerca de Cataby, 170 km al Norte de Perth. El yacimiento se extiende a lo largo de más de 18 km, cubriendo unos 60 km², a una profundidad media de 30 m bajo el nivel del mar, y un contenido en minerales pesados del 6.7%. La extracción se efectúa con draga de 2.000 t/h de capacidad (12 Mt/a). El concentrador está situado en Chandalo, siendo su capacidad de 480.000 t/a de ilmenita, 67.000 t/a de circón, 35.000 t/a de rutilo, 10.000 t/a de leucoxeno y 6.000 t/a de monacita; la compañía posee una planta de rutilo sintético en el mismo lugar, de 130.00 t/a, y una fábrica de TiO₂ por vía clorurante en Kwinana, de 56.400 t/a.

Westralian Sand Ltd tiene desde 1985 a Tioxide Group PLC del Reino Unido y a la japonesa Ishihara Sangyo Kaisha como accionistas mayoritarios. Posee tres minas en **North Capel**, **Yoganup North** y **Yoganup Extended**, produciendo ilmenita, leucoxeno, circón y monacita, además de rutilo sintético en North Capel desde 1987. Yoganup Ext. fue clausurada en 1990, permaneciendo cerrada en la actualidad.

La producción en 1991 fue de 238.000 t de ilmenita (excluida la utilizada para rutilo sintético), 31.000 t de circón, 6.700 t de ilmenita alterada y leucoxeno, 1.290 t de monacita y 113.000 t de rutilo sintético.

ISK Minerals Pty Ltd es propiedad al 100% de Ishihara Sangyo Kaisha, importante productora de TiO₂, la cual compró en 1990 los derechos mineros de Ravensthorpe Mining and Investment Pty Ltd y su subsidiaria Northern Metals & Oil Pty Ltd sobre su yacimiento de **Waroona**, la planta de concentración de Picton (Bunbury), y otros derechos en Waroona, Capel y Norte de Perth. La planta puede producir 105.000 t/a de ilmenita, 6.500 t/a de circón y 2.000 t/a de leucoxeno. El circón, con un mínimo de 65,5% de ZrO₂, se

exporta en un 60% al Reino Unido y otros países de Europa, y el resto a Japón, para refractarios y cerámica. Dado el agotamiento de Waroona, ISK planea el comienzo de la explotación del yacimiento de **Dardanup**, 15 km al Este de Bunbury.

RZ Mines (Newcastle) Pty Ltd pasó en julio de 1989 a ser propiedad al 100% de Coffs Harbour Rutile, al adquirir ésta el 50% que Peko Walsend Operations Ltd tenía en la joint venture de ambas compañías. A su vez, Coffs Harbour era subsidiaria al 100% de Queensland Mines Ltd, filial de Pioneer International Ltd; al vender ésta todos sus activos sobre arenas minerales a la japonesa Nissho Iwai Corp., ésta pasó a ser la dueña de dicha compañía, al igual que de Cable Sands.

RZM explota tres minas en Newcastle y una en Harrington (Nueva Gales del Sur), y opera dos plantas en Tomago y Harrington, con capacidad conjunta de 42.000 t/a de rutilo, 42.000 t/a de circón, 600 t/a de monacita y algo de granate, que se vende para soplado de arena. RZM produce arena y harina de circón y circón micronizado (5 y 10 μ), con un mínimo de 66% ZrO₂ y máx. de 0,04% Fe₂O₃; la mayoría se vende para cerámica en el mercado europeo.

Consolidated Rutile Ltd, propiedad de Cudgen RZ Ltd, es el mayor productor de arenas minerales de la costa Este. Explota por dragado tres yacimientos en la isla de **North Stradbroke**, en Queensland; el todo uno se embarca a través de la bahía de Moreton al concentrador de Pinkenba, con capacidad de 110.000 t/a de rutilo, 90.000 t/a de circón y 250.000 t/a de ilmenita, más determinada cantidad de monacita. En 1991 la compañía decidió suspender la separación de la monacita, así como abandonar la producción de circón standard, el más típico de la costa Este para arenas de moldeo, para concentrarse en la oferta de la calidad premium. CRL produce 4 grados de harina (75, 53, 45 y 38 μ) y uno de micronizado (5-38 μ). CRL ha optado por la diversificación, habiendo adquirido el 45% de SEPR Australia Pty Ltd, fabricante de refractarios y filial de la francesa SEPR; en diciembre de 1991 se inauguró la fábrica de refractarios a base de circonia fundida de Pinkenba.

Minerals Deposits Ltd, adquirida por The Broken Hill Pty Co. Ltd en 1984, es la empresa pionera en la explotación de minerales pesados en toda Australia, actividad que inició hace más de 50 años. Beneficia mediante dragado dos yacimientos, ubicados en **Viney Creek** y **Stockton**, ambas al Norte

de Newcastle, Nueva Gales del Sur, con capacidades de extracción de 1.700 y 500 t/h, respectivamente; la planta de Hawks Nest produce actualmente 30.000 t/a de rutilo y 20.000 t/a de circón de grado premium (mín. 66% ZrO_2+HfO_2 , máx. 0,1% TiO_2 y 0,05% Fe_2O_3), para cerámica, productos químicos y refractarios especializados.

Woodburn Mineral Sands, subsidiaria al 100% de Newcrest Mining Ltd, es otra recién llegada a la actividad minera en la costa oriental, habiendo iniciado su actividad en mayo de 1990. Explota su mina de **Newrybar** y una planta de concentración en Woodburn, Nueva Gales del Sur, que oferta ilmenita de bajo contenido en titanio (45% TiO_2), rutilo (95% TiO_2) para electrodos de soldadura y pigmentos y circón (66% ZrO_2+HfO_2). En 1991 su producción fue de 4.500 t/a de rutilo, 5.000 t/a de circón y 1-2.000 t/a de ilmenita.

Currumbin Minerals Pty Ltd tiene dos operaciones de dragado en **Kirra** (Queensland) y **Kingscliff** (Nueva Gales del Sur), con concentrador en Currumbin (Queensland). Su producción es del orden de 2.000 t/a de rutilo, 3.000 t/a de circón y algo de monacita.

En el Cuadro VI se resume por empresas la producción australiana de circón (t de concentrados) durante 1991, con indicación de los datos conocidos de 1990 y 1992.

CUADRO VI.- AUSTRALIA - PRODUCCION DE CIRCON POR EMPRESAS (1991)

<u>EMPRESA</u>	<u>1990</u>	<u>1991</u>	<u>1992</u>
RGC (Austr. Oc.)	269.994	91.253	
CRL (Austr. Or.)		55.000	
Tiwest (A. Occ.)		52.000	
RZM (Austr. Or.)		33.000	30.000
Westralian Sd (A.Oc.)		31.400	
MDL (Austr. Or.)		20.000	
Cable Sands (A.Oc)		12.000	9.500
ISK Min. (A. Occ.)		6.000	
Woodburn (A. Or.)		5.000	
Currumbin (A. Or.)		3.000	
TOTAL	442.000	308.653	

2.2.2.2.- Sudáfrica

Segundo país en importancia, con el 28,2% de las reservas y el 31,5% de la producción mundial (1991), su oferta de minerales de circonio no parece haber experimentado crisis alguna, pues se encuentra en continua expansión, con un crecimiento medio anual acumulativo del 16,6% durante los últimos cinco años. Sudáfrica es el único país que, además de circón, extrae cantidades significativas de baddeleyita (18-20.000 t/a), pues la producción de caldasita brasileña se reputa insignificante y la de Rusia está en fase de evaluación del yacimiento y estudio de comercialización.

La única empresa productora de circón, como coproducto del beneficio de arenas de minerales pesados por ilmenita-rutilo-circón-monacita-magnetita, es **Richards Bay Minerals (RBM)**, con sus filiales RB Iron & Titanium (Pty) Ltd y Tisand (Pty) Ltd; la compañía es propiedad al 50% de la británica Rio Tinto Zinc, con el 25% de Gencor y el resto en manos de accionistas sudafricanos. Sus concesiones se sitúan en el área de Richards Bay, Natal, en la costa Sudeste, abarcando una extensión de 50 km de largo por 2 km de ancho. Las arenas se succionan a una profundidad media de 15 m bajo el nivel del mar en tres operaciones mineras, y se envían mediante una tubería flotante a un preconcentrador gravimétrico y con separadores magnéticos. El preconcentrado resultante se transporta en camiones a la planta de separación, donde se obtiene ilmenita de baja ley (46% TiO₂), que se mejora mediante un proceso de fusión para conseguir unas 700.000 t/a de una escoria con el 85% TiO₂ (escoria RB) y una esponja de hierro baja en Mn; 140.000 t/a de circón (110.000 t de calidad standard y 30.000 t prime), 60.000 t/a de rutilo y 800-1.000 t/a de monacita, más importantes cantidades de magnetita, que se venden a Kimony (Pty) Ltd para su concentración y comercialización (esta compañía vende unas 60.000 t/a de magnetita). Muy recientemente RBM ha reestructurado el esquema de su concentrador, para subir la producción de circón a 230.000 t/a.

Como nuevos proyectos de explotación en avanzado grado de estudio, cabe citar los de:

- Severin Mining & Development Co. Ltd, empresa inicialmente centrada en el beneficio de minerales de oro, pero que ante la crisis del mercado de éste decidió diversificarse. Tiene en estudio un yacimiento tierra adentro, a unos 50 km al Sur de Richards Bay, con el 10% de minerales pesados, pero probablemente explotable sólo a pequeña escala.

- Rhombus Exploration Ltd está investigando desde 1988 las dunas costeras de Wavecrest, en Traskei, donde según la compañía existen 200 Mt con el 5% de ilmenita, rutilo y circón.

- Anglo American Corp. of South Africa Ltd está explorando en la costa Oeste entre las desembocaduras de los ríos Olifant y Orange, en terrenos de De Beers, en dos proyectos para circón y monacita.

La baddeleyita se extrae como coproducto de sendas explotaciones a cielo abierto de cobre y de fosfatos, ubicadas en el macizo de Phalaborwa, en el Norte de Transvaal, y asociadas a carbonatitas.

La primera es beneficiada por **Palabora Mining Co. (PMC)**, cuyo principal accionista es la británica RTZ. La capacidad de extracción es de 330.000 t/d de todo uno, recuperándose la baddeleyita de los rechazos de la flotación del cobre. En el epígrafe 1.4.2 y en la fig. 2 se ha resumido ya el esquema de tratamiento, por lo que no insistiremos aquí en el mismo. En 1991 la producción de concentrados fue de 14.000 t, en dos grados (N y SQ, con 98 y 99% ZrO_2+HfO_2 , resp., y 1,5-1,7% HfO_2), más un grado especial, DK-5, de baddeleyita molida refinada químicamente, preparada en cooperación con la empresa japonesa Daiichi Kigenso. PMC produce también sulfato trihidratado de circonio (AZST), con capacidad de 2.000 t/a, y circonia libre de hafnio (HFZO) para aplicaciones nucleares; en 1987/1988 las producciones respectivas fueron de 1.530/1.781 t y 785/786 t.

Foskor Ltd (antes Phosphate Development Corp. Ltd) es el otro productor sudafricano de baddeleyita, como coproducto de la explotación de los fosfatos del complejo de Phalaborwa, junto con vermiculita, Cu, U, Th y otros metales. La planta de tratamiento de Foskor, de 24 Mt/a de capacidad, se surte de cuatro fuentes:

- Rechazos fosfatados de los concentrados de Cu de PMC.
- Piroxenita minada por PMC en concesiones de Foskor.
- Piroxenita extraída por Foskor en su corta de 10 Mt/a.
- Foskorita explotada por PMC en terrenos de Foskor.

La baddeleyita se concentra en el rechazo de flotación del fosfato, del que se recupera mediante métodos gravimétricos, lixiviación química y separación magnética de alta intensidad. Foskor prepara siete calidades, especificadas en el epígrafe 1.3.1, que hasta hace poco se exportaban en su totalidad; sin embargo, en 1991 ha puesto en marcha una planta de circonia

fundida con tecnología de Fukushima Steel Japan, que se abastece de baddeleyita propia y de circón de RBM, con una capacidad de 3.000 t/a. En ella fabrica circonia monoclinica, circonias parcialmente estabilizadas con cal, magnesia e itria y esferas huecas de circonia electrofundida, para colores cerámicos, refractarios especiales, aislamiento de hornos y catálisis.

En el siguiente cuadro se recoge la producción de concentrados de baddeleyita de PMC y de Foskor en los últimos años:

<u>Empresa</u>	<u>1984</u>	<u>1985</u>	<u>1986</u>	<u>1987</u>	<u>1988</u>	<u>1989</u>	<u>1990</u>	<u>1991</u>
	sd	sd	sd	10.090	13.017	12.000	15.000	14.000
	4.983	5.866	6.104	6.625	5.199	6.000	5.500	5.500
TOTAL	sd	sd	sd	16.715	18.216	18.000	20.500	19.500

Fuente: Met.& Minerals An. Review

2.2.2.3.- Estados Unidos

El tercer país productor de minerales de circonio es Estados Unidos, con el 12,52% de la producción mundial de 1991, aunque ocupa el cuarto lugar en cuanto a reservas (6,5%). Su nivel de extracción está bastante estabilizado en torno a las 75.000 t/a de ZrO₂ contenido, habiendo bajado a 67.000 t en 1990 y 1991.

La principal empresa productora norteamericana es, con mucho, **E.I. Du Pont de Nemours & Co. Inc.**, con cerca del 85% de la oferta total estadounidense. Du Pont explota mediante dragado dos yacimientos en los pantanos del Norte de Florida, **Highland Trail Ridge** y **Starke Trail Ridge**, 60 km al SO de Jacksonville. El contenido en minerales pesados es del orden del 4%, en su 55% compuesto por minerales de titanio, algo más del 10% de circonio y un 1% de tierras raras, siendo el resto cianita y otros silicatos. La ganga (96%) es cuarzo, arcillas y restos orgánicos. La planta de concentración, situada en Starke, tiene una capacidad de 95.000 t/a de circón, produciendo además concentrados de ilmenita, rutilo y leucoxeno.

El concentrado de circón se calcina para eliminar la materia orgánica, reordenar la red cristalina y blanquear el material, lo que es apreciado por la industria de fundición a la cera perdida (investment casting). Du Pont produce tres calidades de circón, más un silicato de circonio y aluminio denominado *zircore*, con las leyes siguientes:

<u>Calidad</u>	<u>ZrO₂ (%)</u>	<u>Fe₂O₃ (%)</u>	<u>TiO₂ (%)</u>	<u>Al₂O₃ (%)</u>	<u>SiO₂ (%)</u>	<u>U+Th (ppm)</u>
Premium	66,70	0,03	0,13	sd	sd	350
Standard	65,90	0,04	0,25	sd	sd	350
"T"	65,30	0,20	1,20	sd	sd	sd
Zircore	40,00	sd	sd	23,00	3,00	sd

La fundición a la cera es el principal consumidor de Du Pont, aunque parte de premium y standard se utiliza para cerámica y refractarios. El grado "T", de menor exigencia en cuanto a impurezas, se usa en fundición y refractarios, mientras que el zircore, de grano más grueso y coloreado por no haber sido calcinado, encuentra aplicación en la fundición no férrea en la que el tenor en circonio no sea crítico. La mayor parte de la producción de Du Pont se destina al consumo interior, exportándose el resto a Japón y Europa Occidental.

RGC Mineral Sands (USA), anteriormente Associated Mineral Sands (AMS), beneficia una mina, con planta anexa, en **Green Cove Springs**, asimismo en el estado de Florida, 45 km al Sur de Jacksonville. Su capacidad de producción es de 60.000 t/a de ilmenita, 30.000 t/a de rutilo y 25.000 t/a de circón, del que oferta dos calidades, cerámico y standard, también calcinadas, y ambas con un mín. de 66,4% ZrO₂, máx. de 0,13-0,12% TiO₂, 0,04% Fe₂O₃ y 350 ppm U+Th, y diferenciándose en el contenido en alúmina, del 0,35% en la primera y del 0,46% en la segunda.

La producción norteamericana de circón se completa con el relavo de antiguas escombreras de ilmenita, efectuado por **Heritage Minerals Inc** en **Lakehurst**, New Jersey, y por **Nord Ilmenite Corp.**, filial al 100% de Nord Resources Corp., en **Lakewood**, en el mismo estado. La primera prevé cerrar por agotamiento a finales de 1992, en tanto que la segunda, que inició su actividad en 1989, paró en 1991 al contar tan sólo con 280.000 t de todo uno.

A partir del circón nacional o del de importación, seis empresas elaboran circón molturado (harina y/o micronizado): Alu Chem (Reading, Ohio), American Minerals Inc (Camden, New Jersey), Continental Mineral Processing Corp. (Sharonville, Ohio), Leco Corp. (Ceramics Div., St. Joseph, Missouri; también refractarios), M&T Chemicals Inc (Andrews, South Carolina) y TAM Ceramics (Niagara Falls, New York; también óxido y compuestos).

2.2.2.4.- URSS (antigua)

Poco es lo que se sabe de los yacimientos soviéticos de circón, de su producción y de la calidad de sus concentrados, ya que se dedican exclusivamente al consumo interno. Parece ser que, en su mayoría, se obtiene como coproducto de ciertas explotaciones mineras de hierro, particularmente en Ucrania y Rusia (complejos de Verkhnedneprovskiy y Oblast Dnepropetrovsk); se desconoce la existencia de yacimientos aluviales costeros que sean objeto de explotación.

La baddeleyita rusa procede del Suroeste de la península de Kola, donde se obtiene como coproducto del beneficio a cielo abierto de una mina de hierro, que arma en carbonatitas similares a las del macizo de Phalarborwa, en el Transvaal sudafricano; aunque la explotación del yacimiento se inició en 1933, no fue hasta 1975 cuando empezó a recuperarse apatito y baddeleyita. Los concentrados de ésta tienen el aspecto de una arena fina de color rojo-rosado, con una calidad similar al grado secundario de PMC (~98% ZrO_2+HfO_2) y contenidos aceptables de U+Th. En la actualidad se está intentando, con ayuda noruega, no sólo mantener sino incrementar el nivel de producción hasta algunos miles de t; mediante un acuerdo con BM Trading A/S, la empresa rusa **Kovdor Mining & Dressing Mill** ha montado una nueva planta de flotación, inaugurada en septiembre de 1992, que efectuó su primer envío de 200 t de baddeleyita al mercado occidental en agosto del mismo año.

La también noruega Minpro International A/S, con base en Trondheim, ha firmado recientemente un acuerdo con el Instituto Minero de Apatity (Murmansk), dependiente del centro científico de la Academia Rusa de Ciencias en Kola, por el que se compromete a suministrarle marketing internacional, asistencia técnica, patentes y ayuda para el desarrollo minero. Minpro actúa además como agente de Richard Mozley Ltd (Reino Unido), Alanx Products LP (EEUU), Serminsa (España) y Jewo Group (Holanda).

Por otra parte, la compañía Brush Creek Mining & Development Inc firmó en julio de 1992 un acuerdo con el Instituto Geológico para Países Extranjeros de Rusia (VZG) para evaluar varios yacimientos de circón (baddeleyita y eudialita) y metales raros, en cuerpos intrusivos en los macizos de Lovozero, Khiviny, Kodor y Kievyy occidental, ubicados todos en la península de Kola.

2.2.2.5.- Brasil

Este país es el quinto en cuanto a producción, pero muy alejado de los cuatro anteriores, pues tan sólo aporta el 2,3% del total mundial. Las empresas productoras son las siguientes:

Rutilo e Ilmenita do Brasil SA (RIB) es filial de Titanio do Brasil (Tibras), que en su 49% pertenece a la alemana Bayer AG. Explora un yacimiento de placer en **Guaju**, cerca de Mataraca, en el estado de Paraíba (NE de Brasil), con una capacidad de 350.000 t/m de todo uno y unas 15.000 t/a de circón. Este lo comercializa en cuatro calidades, E, 1, 2 y 3, según el contenido en hierro, con destino al mercado cerámico, tanto interno como para exportación. En 1988 produjo 8.600 t de circón, 79.500 t de ilmenita y 1.130 t de rutilo, esperando llegar a 15.000 t de circón en 1991.

Nuclemon Minerio Química Ltda, filial al 100% de la empresa estatal Industrias Nucleares do Brasil SA, explota tres minas, dos de ellas en Sao Joao do Barra (Rio de Janeiro) y la otra en Boavista. En 1988 extrajo 55.000 t de ilmenita, 9.000 t de circón, 2.500 t de monacita y 300 t de rutilo, bajando en 1990 la producción de circón a 4.400 t, de las que 4.070 se destinaron al consumo interno.

Mineração Taboca SA, subsidiaria del importante grupo minero y metalúrgico Paranapanema, beneficia circón desde 1989 como coproducto de la minería del estaño, que extrae desde 1982 en el gigantesco yacimiento de **Ptinga** (500 km al Norte de Manaus, en el Amazonas, con 500.000 t de reservas de Sn metal), así como en **Sao Raimundo** y **Massangana**. La planta de concentración se encuentra en Presidente Figueiredo, obteniendo concentrados con el 59,5% de ZrO_2+HfO_2 ; la producción de 1990 se estima en 14.600 t.

Cia. Brasileira de Minerações, Ind. y Comercio (Minegral) extrae caldasita en Poços de Caldas (Minas Gerais); si bien su planta de concentración tiene una capacidad de 2.500 t/a con el 60-63% ZrO_2 , la producción anual no parece exceder de algunos cientos de t (en 1987 fué tan sólo de 157 t).

2.2.2.6.- India

La principal empresa productora es **Indian Rare Earths Ltd**, propiedad del gobierno federal, que beneficia circón en tres minas: **Chavara**, en el estado de Kerala, de calidad Q; **Manavalakurichi** (Tamil Nadur), de calidad MK, y **Chatrapur** (Orissa), de grado OR; además, en la segunda elabora tam-

bién harina de circón. A plena capacidad puede producir 10.700 t/a del grado Q, 5.770 t/a del MK y 2.000 t/a del OR, aunque en 1991 las producciones respectivas fueron de 10.390, 5.688 y 1.240 t. En la tabla siguiente se recogen las especificaciones conocidas de las calidades mencionadas:

<u>Calidad</u>	<u>ZrO₂ %</u>	<u>TiO₂ %</u>	<u>Fe₂O₃ %</u>	<u>Al₂O₃ %</u>	<u>SiO₂ %</u>
Q	65,10	0,30	0,10	1,40	32,40
MK	65,30	0,30	0,09	1,20	32,50
OR	65,00	0,30	0,40	sd	31,50

Otra empresa productora, pero a muy pequeña escala, es la también estatal **Kerala Minerals & Metals Ltd**, que explota un placer en Chavara.

2.2.2.7.- R. P. China

Al igual que en el caso de la ex-URSS, se sabe muy poco acerca de la minería china del circón. Su producción se estima en unas 15.000 t/a, localizándose los yacimientos en la isla de Hainan y en la vecina provincia de Guangdong, en la costa Sur, y en la provincia de Shandong, en la costa Este. El tenor en ZrO₂ es del orden del 65%, y se destina fundamentalmente al consumo interno.

2.2.2.8.- Malasia

En Malasia la producción de arenas de minerales pesados está muy ligada a la minería del estaño, de cuyo beneficio se obtiene como coproducto, estando muy influenciada, por tanto, por la volatilidad de la industria extractiva de este metal. La capacidad teórica es de 12-15.000 t/a de concentrados de circón, si bien los niveles de producción han caído notablemente en los últimos tiempos, debido al descenso de los precios del estaño, así como a problemas derivados de un exceso de radiactividad en los concentrados; frente a las 13.000 t exportadas en 1989, en 1991 solo se vendieron en el exterior 5.000 t. Las principales empresas productoras son **Malaysian Mining Corp. Berhad**, con yacimientos en **Perak** y **Selangor**, y **Beh Minerals Sendirian Berhad**, que explota en **Labat** y **Perak**.

2.2.2.9.- Sri Lanka

En la antigua Ceylán, de donde al parecer proviene el nombre de "circón", se creó en 1957 la compañía estatal **Ceylon Mineral Sands Corp. (CMSC)**, para explotar las arenas de playa de **Pulmoddai**, en la costa NE. El yacimiento se encuentra unos 400 m tierra adentro, extendiéndose unos 8 km

desde Arisimalai hacia el Sur, hasta el Kokillai Lagoon, 35 km al Norte del puerto de Trincomalee. El contenido en minerales pesados es del 60-70%, con un 70-72% de ilmenita, 8% de rutilo, 8-10% de circón, 1% de sillimanita y 0,3% de monacita.

La producción se inició en 1961, creciendo paulatinamente hasta la capacidad actual de 220.000 t/a de todo uno, equivalente a 150.000 t/a de ilmenita, 7.000 t/a de rutilo y 5.000 t/a de circón, éste con 65% ZrO_2 , 0,5% TiO_2 y 0,2% Fe_2O_3 , exportándose la totalidad de la misma. Sin embargo, en la actualidad sólo se extraen unas 9.000 t/a de circón "crudo", con el 26,6% ZrO_2 , 11,25% TiO_2 , 1,28% Fe_2O_3 y 38% SiO_2 , que se apilan en un depósito de más de 100.000 t para su ulterior procesamiento, para lo cual existe ya un contrato con una compañía australiana.

2.2.2.10.- Tailandia

La única empresa productora es Sakorn Minerals Co. Ltd, que explota un yacimiento, con planta aneja, en la provincia de Prajuab Kirikhan. Su capacidad es de 20.000 t/a de ilmenita, 2.000 t/a de leucoxeno, 1.000 t/a de rutilo y 4.000 t/a de circón, además de monacita, xenotima y niobio-tantalita.

2.2.2.11.- Vietnam

Este país ha iniciado recientemente la extracción de circón, al nivel de 1.000-1.500 t/a con un 55-60% ZrO_2 , que se vende a Tailandia para su enriquecimiento. La empresa australiana WT Exporters Pty Ltd proyecta instalar en el país dos pequeñas plantas para mejorar la calidad hasta el 65%, con una capacidad conjunta de 2.500 t/a.

2.3.- PRODUCCION DE CIRCONIA Y OTROS COMPUESTOS

No se dispone de estadísticas de producción de circonia ni de otros compuestos químicos, conociéndose tan sólo datos puntuales de algún país o de alguna empresa en particular. Así, Estados Unidos elaboró durante 1989-1992 1.667, 1.766, 1.536 y 1.852 t de óxido (excluido el destinado a la obtención de metal), según el USBM, y la compañía sudafricana PMC obtuvo en 1987 y 1988 785 y 786 t, respectivamente, de circonia libre de hafnio, más 1.530 y 1.781 t de sulfato trihidratado. En estimación de Met. & Min. An. Review 1992, la producción de compuestos químicos de circonio ronda las 5.000 t/a.

Muchas son las empresas productoras de circonia y sus derivados, ubicadas preferentemente en los países altamente industrializados; sin embargo, en la mayoría de ellas la fabricación se encuentra a nivel de planta piloto, con capacidad de sólo algunas decenas de t/a. En lo que sigue se relacionarán por países las más importantes.

2.3.1.- Estados Unidos

En el campo de la fabricación de circonia total o parcialmente estabilizada, mezclas de circonia o productos cerámicos de alta tecnología a base de circonia, cabe mencionar a las siguientes:

- *Ceramtec Co.* produce policristales de circonia tetragonal (TZP), estabilizada con itria ú óxido de cerio, con resistencias a la flexión de 750 y 700 MPa, respectivamente; también elabora alúmina reforzada con circonia (ZTA).

- *Ceramco* (Charlotte, North Carolina).

- *Ceres Corp.* (North Billerica, Massachusetts); circonia cúbica.

- *Champion Spark Plug* (Toledo, Ohio).

- *Corning Glass* (Corning, New York).

- *Coors Porcelain Co.* (Grand Junction, Colorado).

- *Cummings Engine Co Inc* (Columbus, Ohio).
- *Harshaw Chemical Co.* (Elyria, Ohio); óxido.
- *Hd Ceramics*, joint venture entre *Howmet Co.*, Greenwich, Connecticut, y *Ceramiques Techniques Desmarquest (CTD)*, Trappes, Francia, ambas subsidiarias de *Pechiney*; fabrica piezas (partes de bombas, boquillas, sensores de oxígeno, biocerámica y prótesis, etc) de circonia y nitruro de silicio.
- *I.C.T. Inc* (Shelby, Missouri); circonia cúbica.
- *Magnesium Elektron Inc* (Flemington, New Jersey), con casa matriz en Manchester, Reino Unido; productos químicos.
- *Muscle Shoals Minerals* (Barton, Alabama); óxido.
- *Norton Co.* (óxido en Huntsville, Alabama, y TZP y productos cerámicos acabados en Northboro, Massachusetts). Los policristales de circonia tetragonal, estabilizados con un 4,7% de itria, alcanzan una resistencia a la flexión de 1.030 MPa.
- *Particle Technology*.
- *Rockwell International* (Pittsburg, Pensilvania).
- *Singh Ind.* (antes *Footo Min. Co*; Cedar Knolls, New Jersey); circonia cúbica.
- *TAM Ceramics* (Niagara Falls, New York); óxido, productos químicos.
- *Thiokol Corp.* (*Ventron Chem. Div.*, Beverly, Massachusetts); óxido.
- *Transelco* (div. de *Ferro Corp.*, Penn Yan, New York); óxido.
- *Union Guardian Inc* (Hauppauge, New York).
- *Z-Tech Corp.* (Bow, New Hampshire); óxido.

En la fabricación de refractarios con participación del circón o circonia destacan *Corhart Refractories Corp.* (Buckannon, West Virginia; Corning, New York, y Louisville, Kentucky); *Didier-Taylor Refr. Corp.* (Cincinnati, Ohio, y South Shore, Kentucky); *Leco Corp.* (St. Joseph, Missouri); *Standard Oil Engineered Materials Co.* (Falconer, New York), y *Zedmark Inc.* (Dover, Ohio).

En el sector cerámico tradicional cabe mencionar a las empresas *Ciba-Geigy Corp.* (*Drakenfeld Colors Div.*, Washington; colores cerámicos); *Sola Basic Industries* (*Eng. Ceramics Div.*, Gilberts, Illinois); *Zicar Pro-*

ducts Inc. (Florida,, New York) y *Zircoa Products* (Ceramics Div., Solon, Ohio), y en el de electrodos para soldadura, a *Lincoln Electric Co. Inc.* (Cleveland, Ohio) y a *Shieldalloy Corp.* (Newfield, New Jersey), también fabricante de aleaciones.

2.3.2.- Japón

La industria japonesa de cerámica avanzada es la más importante del mundo, alcanzando en 1990 un valor de $1,3 \times 10^{12}$ yen, de los que 93.500 Myen correspondieron a productos cerámicos para equipos industriales y automoción, con una participación de los fabricados con circonia de alrededor del 8%. Las principales empresas involucradas son:

- *Asahi Chemical Industry Co.*; produce tres calidades de circonia tetragonal parcialmente estabilizada con itria en su planta de Fuji, prefectura de Shizuoka, con capacidad de 1 t/m. La granulometría es de 0,5 μm , empleándose una temperatura de sinterización de 1.300°C.

- *Chichuon Cement*, produce un composite de mullita-circonia.

- *Daiichi Kigenso*; circonia monoclinica parcialmente estabilizada y circonia al plasma.

- *Hitachi Metals*.

- *Hokko Chemical Industries*.

- *Japan Fine Ceramics*.

- *Kurosaki Refractories*; circonia.

- *NGK Insulators*.

- *Nihon Cement*.

- *Nikkei-MEL* es una joint venture al 50% de *Nippon Light Metal Co.* y la británica *Magnesium Elektron*, ambas filiales de *Alcan*; desde 1991 produce en *Kambara* y *Shimizu*, cerca de *Tokio*, productos especializados de *Zr* para catálisis y fibra óptica.

- *Nippon Kokan KK*; circonia y productos manufacturados en *Kawasaki*, *Kanagawa*.

- *Nippon Steel Corp.*

- *Showa Denko KK*.

- *Sumitomo Chemical*.

- *Toray Industries*; circonia parcialmente estabilizada en su planta de Shiga, de 60 t/a de capacidad.

- *Toshiba Ceramics*.

- *Toyo Soda*; es el mayor productor de circonia del Japón, con una planta en Nanyo, Yamaguchi, de 200 t/a de capacidad. Produce polvo de circonia parcialmente estabilizada con itria y con itria y alúmina, productos sinterizados y oxiclорuro de circonio.

2.3.3.- Europa Occidental

A pesar de que algunas empresas europeas son una importante fuente de suministro de semielaborados para el resto del mundo (H. C. Starck Berlin es el mayor proveedor de nitruro de silicio a la industria japonesa, y Lucas Cookson Syalon ha otorgado licencias de fabricación de sialones a varias empresas de EEUU y Japón), el desarrollo de las cerámicas avanzadas en Europa occidental no ha progresado tanto como en estos dos países., estimándose el valor de su producción en 1990 en 280 M\$.

Las principales empresas que elaboran productos de circonio son:

- *ASEA Cerama AK* (Estocolmo, Suecia).

- *Cookson Ceramics & Antimony* (Stoke-on-Trent, Inglaterra).

- *CRICERAM* (Francia), filial del grupo Pechiney, fabrica en Jarrie, cerca de Grenoble, alúmina ultrapura y polvo de circonia. Este, de una pureza del 99,9% ZrO_2 , tiene una granulometría de 0,2-0,4 μm y se vende tanto sin estabilizar (como refuerzo en cerámicas para herramientas de corte y prótesis) como parcialmente estabilizada (para cerámica de automoción) o como granulado dopado con itria (para recubrimiento de protección contra la barrera térmica, TBC). En una segunda planta piensa fabricar alúmina dopada con magnesia y circonia estabilizada con cal.

- *Feldhuhle AG* (Alemania) es filial del grupo Flick, el mayor productor europeo de óxidos cerámicos. En sus plantas de Plochingen y Ebersbach produce alúmina, circonia, nitruro y carburo de Si y otros compuestos, además de productos manufacturados, entre los que se encuentran mandriles de una circonia registrada como Zirox.

- *Hermann C. Starck Berlin* (Alemania), además de ser el mayor productor mundial de nitruro de silicio, produce en su planta de Goslar, entre

otros compuestos, nitruro de circonio. En 1986 el 90% de la compañía pasó a manos de Bayer AG.

- *Magnesium Elektron (MEL)* (Reino Unido) es filial de Alcan Aluminium Plc., produciendo una amplia gama de productos de circonio, metal y aleaciones, particularmente las de Mg-Zr. Oferta cuatro calidades de circonia parcialmente estabilizada, dos con cal (SCCA4 y SCCA55, con el 4 y el 5,5% CaO, resp.) y dos con magnesia (SCMG3 y SCMG8, 3 y 8% MgO), así como policristales de circonia tetragonal estabilizada con itria (SC110Y, SC120Y y SC130Y).

- *Rhone Poulenc* (Francia), a través de su filial Ceramic Composites, opera desde 1986 una planta piloto en Thann, que produce titanato de bario y una circonia tetragonal parcialmente estabilizada con el 5,3% de itria, designada comercialmente como "yz3".

- *SEPR* (Francia), perteneciente al grupo Saint Gobain, produce en sus instalaciones de Le Pontet circón micronizado, óxido y sulfato de Zr y refractarios.

- *Tenmat Ltd* (Reino Unido), perteneciente al grupo Turner & Newall, produce en Manchester circonia parcialmente estabilizada y policristales de circonia tetragonal, para aislamiento térmico y hojas de corte.

En el Reino Unido el grupo Butte Mining Plc se ha introducido recientemente en el mercado del circón, a través de su filial Zirceram Ltd y por compra de Gramcol Zircon Ltd, que producen circón molturado para su uso como opacificante en cerámica, y en Holanda Eggerding Co. elabora circón micronizado.

2.3.4.- Australia

Dos empresas australianas producen circonia:

- *Nilcra Ceramics Pty Ltd*, nacida en 1983 por fusión de Nilsen Sintered Products y CRA Ltd, elabora circonia parcialmente estabilizada con magnesia a partir de circonia cruda de importación, con dos calidades: MS, de máxima resistencia, y TS, de máxima resiliencia térmica.

- *Z-Tech Pty Ltd* produce circonia cruda en Laverton, que purifica en la planta de Victoria; en Rockingham fabrica polvo de circonia de alta pureza y otros productos químicos, con capacidades de 450 y 250 t/a, resp.

2.4.- PRODUCCION DE METAL Y ALEACIONES

Al igual que en el caso anterior, no se publican estadísticas sobre producción de circonio metal y sus aleaciones, ni a nivel de país ni globales. Las exportaciones de Estados Unidos de metal y aleaciones, en bruto o elaborados, y de chatarras ascendieron durante el quinquenio 1988-1992 a 1.257, 1.796, 1.738, 1.866 y 1.952 t, con importaciones de similar orden de magnitud, realizadas desde Canadá, Francia, Alemania y Reino Unido, por lo que cabe suponer que todos estos países producen cierta cantidad de metal o de sus aleaciones.

En Estados Unidos extraen metal (esponja y lingote), tanto de grado químico como nuclear, *Teledyne Wah Chang Albany* (Albany, Oregon) y *Western Zirconium Inc* (Ogden, Utah), y elaboran aleaciones *Elkem Metals Co.* (Alloy, West Virginia), *Singh Industries* (Cambridge, Ohio) y *Shieldalloy Corp.* (Newfield, New Jersey).

En el Reino Unido la ya varias veces mencionada *Magnesium Elektron* fué la pionera, desde la II Guerra Mundial, de la fabricación de aleaciones de circonio con base de magnesio y otras, y en Francia *Pechiney* obtiene metal y aleaciones diversas.

2.5.- CONSUMO DE MINERALES

2.5.1.- Consumo mundial: estructura del mismo

En una época como la recientemente pasada, en la que la demanda presionó fuertemente sobre la oferta, puede afirmarse sin grave error que el consumo mundial de minerales de circonio fue muy similar a la producción minera, a salvo de la variación de stocks en manos de consumidores y especuladores, difícil por otra parte de evaluar.

Según *Industrial Minerals* (nov. 1990, pág. 27), el consumo global de circonio y baddeleyita ascendió en 1989 a 978.000 t, en tanto que la producción minera de dicho año sumó 962.000 t (Cuadro IV). El mundo occidental demandó 827.400 t, habiendo aportado 811.000 t, en tanto que los países del Este y del tercer mundo consumieron 150.600 t, con una producción de 151.000 t; entre ellos destacan la antigua URSS y China, con una extracción conjunta estimada en 105.000 t, destinada casi en su totalidad al autoconsumo. En 1991 el consumo mundial bajó a unas 850.000 t.

Alrededor del 85% del consumo total es efectuado, pues, por los países del mundo occidental, pudiendo verse en el Cuadro VII la evolución de la demanda de éstos en el período 1980-1990, desglosada según los tres principales grupos económicos que lo integran.

CUADRO VII.- CONSUMO DE MINERALES DE Zr EN EL MUNDO OCCIDENTAL (x10³ t)

	<u>1980</u>	<u>1981</u>	<u>1982</u>	<u>1983</u>	<u>1984</u>	<u>1985</u>	<u>1986</u>	<u>1987</u>	<u>1988</u>	<u>1989</u>	<u>1990</u>
CEE	196,5	195,1	186,9	203,8	212,2	250,1	212,0	242,2	269,2	248,8	sd
Japón	189,4	195,5	196,4	196,5	213,0	215,0	192,1	179,7	186,7	159,3	133,5
EEUU	134,3	180,1	111,7	116,4	146,0	115,7	141,5	136,6	177,0	144,8	150,0
Resto	138,8	48,3	177,8	95,7	129,5	113,0	117,4	138,6	122,3	274,5	sd
TOTAL	659,0	620,0	672,7	612,4	700,7	693,7	663,0	697,1	755,2	827,4	sd

Fuente : *Industrial Minerals*, nov. 1990

Japón, que a lo largo de la década de los 80 fué el primer país consumidor (con una cuota máxima en 1983 del 32,1% del consumo occidental), con un incremento constante del 2,57% anual acumulativo de 1980 a 1985 y un descenso casi constante de -9,1% acumulativo de aquí a 1990, cedió en este año el puesto a Estados Unidos.

Por su parte, la Comunidad Económica Europea, que había sido destronada por Japón en 1981 como primer bloque consumidor, recuperó el puesto en 1985, con un consumo récord en 1988 de 269.200 t (35,6% del total occidental).

El modelo de consumo mundial de minerales de circonio según los principales sectores demandantes fué en 1989 el siguiente:

	<u>Cantidad</u>	<u>%</u>
Refractarios { Siderurgia	177.000 t	18,1
{ Vidrio y otros	162.000 t	16,6
Fundición (moldeo)	201.000 t	20,6
Cerámica	243.000 t	24,8
Abrasivos, química, metal y otros	<u>195.000 t</u>	<u>19,9</u>
TOTAL	978.000 t	100,0

La industria de los refractarios demanda, pues, el 34,7% del total, seguida por la de cerámica (24,8%) y la de fundición (20,6%); el 20% restante se reparte entre abrasivos (8-10% en Estados Unidos), vidrio para TV (tubos de rayos catódicos, 7-8% en Japón), productos químicos, metal y aleaciones (21% en Francia, 3% en Estados Unidos, menos del 1% en Japón), y otras aplicaciones menores. En conjunto, el empleo como metal parece no superar el 1,5% del consumo total.

Este modelo de consumo medio a escala global dista mucho de ser representativo, desviándose fuertemente el propio de cada país tanto respecto a la media como en relación a otros países, tal como puede apreciarse en el Cuadro VIII. Así, p.e., si el consumo mundial de circonio por el sector de refractarios fue del 34,7%, en Japón supuso el 61,1% , el 24,8% en Estados Unidos y el 23,1% en la CEE, y dentro de ésta el 73,1% en Francia, el 48,7% en Alemania, el 13,9% en el Reino Unido y prácticamente nada en el resto de los países comunitarios.

CUADRO VIII.- ESTRUCTURA DEL CONSUMO DE CIRCON EN 1988 (%)

<u>USOS</u>	<u>EEUU</u>	<u>Japón</u>	<u>CEE</u>	<u>Alemania</u>	<u>R. Unido</u>	<u>Francia</u>	<u>Italia</u>	<u>España</u>
Refractarios	24,8	61,1	23,1	48,7	13,9	73,1	-	-
Fundición	28,2	13,4	12,8	30,4	27,9	2,1	4,2	3,5
Cerámica	*	12,8	56,1	17,2	39,5	3,5	94,5	93,0
Metal	3,0	sd	3,3	*	*	21,2	-	-
Abrasivos	8,5	2,0	*	*	*	*	*	*
P. químicos	*	2,4	*	*	*	*	*	-
Vidrio TV	*	6,7	*	*	*	*	*	-
Otros	35,5	1,6	4,7	3,7	18,7	0,1	1,3	3,5
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* Incluido en "otros"

Fuente: Industrial Minerals, nov. 1990, modificado para España

Asimismo, la estructura de la demanda ha cambiado considerablemente en los principales países consumidores a lo largo de estos últimos años, tal y como se desprende del Cuadro IX. En Japón la tendencia es creciente en cerámica, sostenida en abrasivos y descendente en fundición y refractarios; dentro del capítulo "otros", adquiere cada vez más importancia la fabricación de vidrio para TV, que ha pasado del 3,5% en 1984 al 11,2% en 1990. En Estados Unidos el fuerte crecimiento en abrasivos durante 1981-85 se ha estabilizado, así como en refractarios y usos metálicos, y ha dismi

CUADRO IX.-

VARIACION DE LA ESTRUCTURA DEL CONSUMO DE CIRCON (%)

		<u>1981</u>	<u>1983</u>	<u>1986</u>	<u>1987</u>	<u>1988</u>	<u>1989</u>
Refractarios	{ Japón	61,5	62,0	66,1	66,2	61,1	58,0
	{ EEUU	25,1	22,7	24,7	23,4	24,8	24,1
	{ CEE	sd	sd	44,0	26,7	23,1	sd
Fundición	{ Japón	16,9	16,8	13,0	12,8	13,4	12,5
	{ EEUU	43,1	38,4	35,8	34,5	28,2	28,3
	{ CEE	sd	sd	16,0	12,7	12,8	sd
Cerámica	{ Japón	10,2	10,2	10,4	11,1	12,8	17,5
	{ EEUU	11,6	4,9	*	*	*	*
	{ CEE	sd	sd	31,6	51,5	56,1	sd
Abrasivos	{ Japón	*	*	1,7	1,8	2,0	1,9
	{ EEUU	2,1	5,2	10,8	11,0	8,5	9,6
	{ CEE	sd	sd	*	*	*	sd
Otros	{ Japón	11,4	11,0	8,8	8,1	10,7	10,1
	{ EEUU	18,1	28,8	28,7	31,1	38,5	38,0
	{ CEE	sd	sd	8,4	9,1	8,0	sd

* Incluido en "otros"

Fuentes: Ind. Minerals, nov. 1990, y Min. Facts and Problems, 1985, USBM

nuido en fundición y cerámica. Dentro de la CEE ha crecido fuertemente en cerámica, y ha descendido considerablemente en refractarios y fundición.

2.5.2.- El consumo de circonio en la CEE

Ningún país comunitario produce cantidad alguna de circonio, por lo que la CEE debe abastecerse totalmente en terceros países, siendo su dependencia en esta sustancia mineral del 100%. En el Cuadro VII se ha consignado la evolución de su demanda en el período 1980-1989, en el que alcanzó la cifra record de 269.200 t (1988), siendo su peso en el mundo occidental del 33,3%, calculado como media de los tres últimos años con datos conocidos.

La distribución intracomunitaria de la demanda durante los cuatro últimos años está recogida en el Cuadro X. España (+83,4%) e Italia (+61,25%) registraron un fuerte aumento durante el lapso considerado, más moderado en Francia (+21,8%), en tanto que el consumo disminuyó en el resto de los países comunitarios, sobre todo en Benelux (-23,6%) y Alemania (-11,9%).

CUADRO X.- CONSUMO DE CIRCON DENTRO DE LA CEE (x10³ t)

<u>País</u>	<u>1986</u>	<u>1987</u>	<u>1988</u>	<u>1989</u>
Alemania	67,0	43,6	49,3	59,0
Italia	40,0	65,0	82,5	64,5
Francia	34,0	46,0	42,4	41,4 (e)
Reino Unido	33,0	37,3	43,0	30,0 (e)
España	25,3	38,1	42,1	46,4
Benelux	7,2	6,1	8,0	5,5 (e)
Otros	5,5	6,1	1,9	2,0 (e)
TOTAL	212,0	242,2	269,2	248,8

Fuente: Ind. Minerals, nov. 1990; e): estimación

La evolución del modelo de consumo comunitario y su comparación con la habida en Japón y Estados Unidos quedó reflejada en el Cuadro IX. con referencia al año 1988, último del que se dispone de datos, recordemos que el 56,1% se destinó a cerámica, el 23,1% a refractarios, el 12,8% a fundición (moldeo) y el 8% restante a varios.

La distribución del consumo por sectores y países durante el trienio 1986-1988 es la recogida en el Cuadro XI.

CUADRO XI.- DISTRIBUCION SECTORIAL DEL CONSUMO DE CIRCON EN LA CEE (x10³ t)**Año 1986**

<u>Países</u>	<u>Cerámica</u>	<u>Refractarios</u>	<u>Fundición</u>	<u>Metal</u>	<u>Otros</u>	<u>Total</u>
Alemania	6,0	42,0	16,0	–	3,0	67,0
Francia	0,5	26,9	1,5	5,0	0,1	34,0
R. Unido	2,0	22,0	7,0	*	2,0	33,0
Italia	34,0	sd	4,0	–	2,0	40,0
España	18,0	sd	2,5	–	4,8	25,3
Benelux	2,5	1,8	2,5	–	0,4	7,2
Otros	4,0	0,5	0,5	–	0,5	5,5
TOTAL	67,0	93,2	34,0	5,0	12,8	212,0

Año 1987

<u>Países</u>	<u>Cerámica</u>	<u>Refractarios</u>	<u>Fundición</u>	<u>Metal</u>	<u>Otros</u>	<u>Total</u>
Alemania	7,0	23,0	12,0	–	1,6	43,6
Francia	1,5	34,0	1,5	9,0	–	46,0
R. Unido	14,0	6,0	9,3	*	8,0	37,3
Italia	60,4	sd	4,6	–	–	65,0
España	33,6	sd	2,0	–	2,5	38,1
Benelux	3,8	1,1	0,9	–	0,3	6,1
Otros	4,5	0,5	0,5	–	0,6	6,1
TOTAL	124,8	64,6	30,8	9,0	13,0	242,2

Año 1988

<u>Países</u>	<u>Cerámica</u>	<u>Refractarios</u>	<u>Fundición</u>	<u>Metal</u>	<u>Otros</u>	<u>Total</u>
Alemania	8,5	24,0	15,0	–	1,8	49,3
Francia	1,5	31,0	0,9	9,0	–	42,4
R. Unido	17,0	6,0	12,0	*	8,0	43,0
Italia	78,0	sd	3,5	–	1,0	82,5
España	39,1	sd	1,5	–	1,5	42,1
Benelux	5,0	1,3	1,4	–	0,3	8,0
Otros	1,9	–	–	–	–	1,9
TOTAL	151,0	62,3	34,3	9,0	12,6	269,2

* Includido en "otros"

Fuente: Ind. Minerals, nov. 1990, modificada para España

2.5.- PRECIOS

Los precios del circón, que en 1984 se situaban en la franja de 110-135 dólares australianos (A\$) fob por t de grado standard a premium, experimentaron a partir de 1986 un fuerte incremento, que alcanzó su máximo en la primera mitad de 1990. Desde aquí la cotización empezó a caer en picado, situándose a finales de 1992 en un nivel de precios similar al vigente en los primeros meses de 1988; de hecho, algunas empresas australianas están vendiendo circón de alta calidad a precios cercanos a 170 A\$/t, desconocidos desde 1986, y el circón sudafricano, cuyo peso en la oferta mundial es creciente a lo largo de los últimos años en detrimento del australiano, se está vendiendo a 150 \$/t el standard, 175 \$/t el refractario y 200 \$/t el prime.

El Cuadro XII recoge la evolución de los precios del circón australiano durante el período 1984-mayo de 1992, indicándose entre paréntesis el valor medio redondeado de la franja de cotización. En la Fig.4 se ha representado la variación mensual de los precios máximo y mínimo desde enero de 1988 a mayo de 1992.

CUADRO XII- PRECIOS DEL CIRCON AUSTRALIANO (A\$/t fob)

<u>Año</u>	<u>Standard</u>	<u>Intermediate</u>	<u>Prime</u>
1984	110-120 (115)	115-125 (120)	130-135 (133)
1985	120-130 (125)	132-144 (138)	143-153 (148)
1986	155-165 (160)	173-187 (180)	186-194 (190)
1987	204-220 (212)	230-256 (243)	264-286 (275)
1988	285-335 (310)	350-440 (395)	390-750 (570)
1989	468-562 (515)	475-573 (524)	572-958 (765)
1990	544-622 (583)	570-670 (620)	614-780 (697)
1991	364-420 (392)	402-456 (429)	424-478 (451)
1992 (en.-mayo)	272-318 (295)	272-318 (295)	272-318 (295)

Fuente: Industrial Minerals

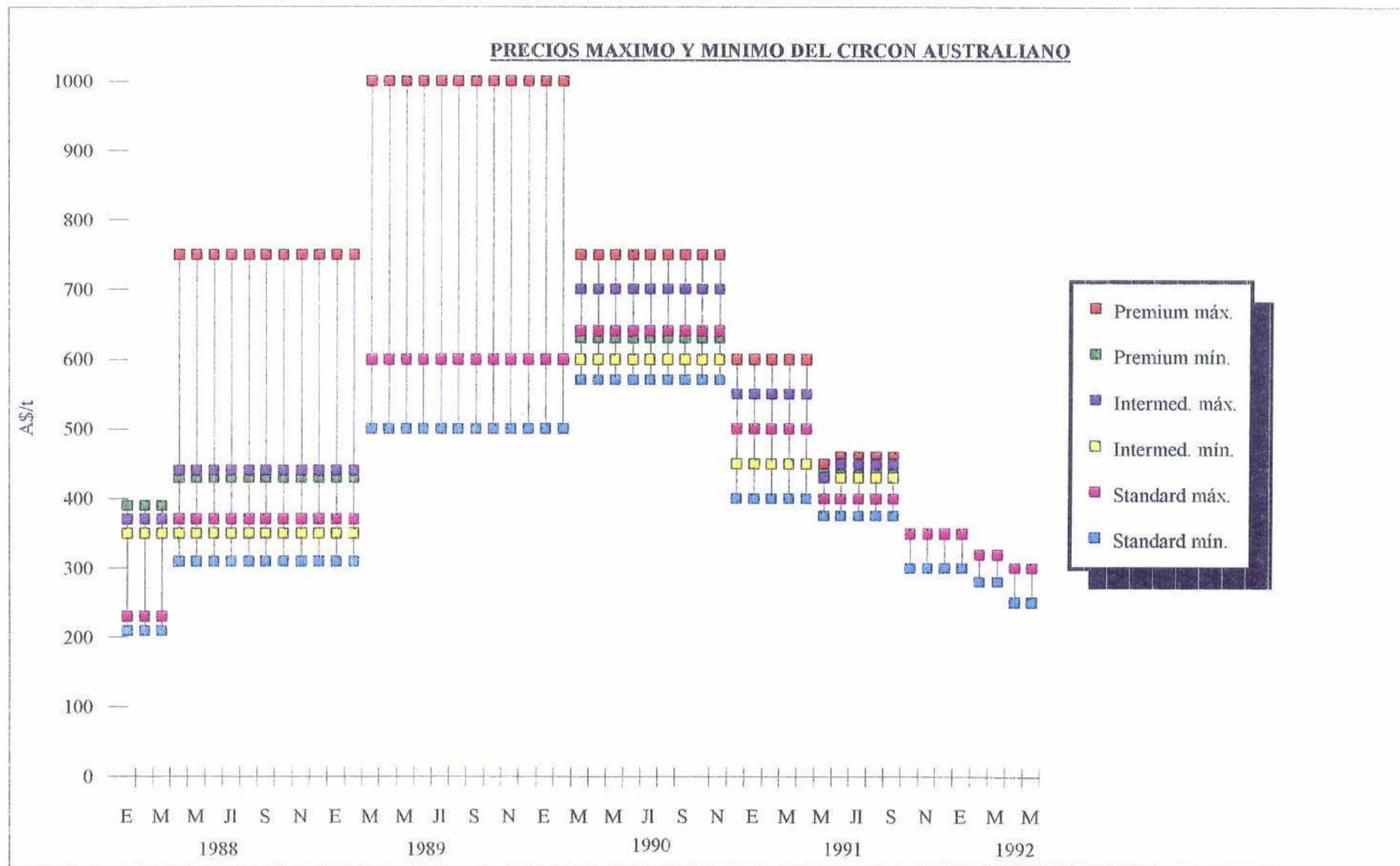


Fig. 4

La evolución de los precios del circón norteamericano, en \$/t corta, a granel en la costa Este hasta enero de 1989 y fob mina desde aquí a mayo de 1992, ha sido la siguiente:

Enero-marzo 1988:	180-190	Nov. 90-abril 91:	375-425
Abril 88-enero 89:	215-235	Mayo 91-enero 92:	350-400
Febrero 89:	400-450	Febrero-abril 92:	300-350
Marzo 89-feb 90:	395-410	Mayo 1992:	250-275
Marzo 90-oct 90:	450-500		

Por su parte, los precios de la baddeleyita experimentaron unas fluctuaciones similares a las del circón, como se ve en el Cuadro XIII.

CUADRO XIII.- PRECIOS DE LA BADDELEYITA (US\$/t fob Durban)

<u>Año</u>	<u>Grado abrasivo</u>	<u>Alta calidad</u>
1986	820	2.300
1987	900	2.500
1988	1.200	3.000
1989	1.300	3.000
1990	1.550	2.600
1991	1.500	2.450

Fuente: Met. & Minerals Ann. Review

La fuerte escalada de los precios durante la segunda mitad de la década de los 80 encuentra su justificación en la intensa presión de la demanda, particularmente de la industria cerámica, sobre una oferta muy poco elástica, con niveles de producción muy estáticos, encontrándose ésta, además, muy concentrada; la inercia que el desarrollo de todo proyecto minero conlleva, junto a las elevadas inversiones que requiere la apertura de una nueva explotación de minerales pesados, contribuyeron a que la minería no fuera capaz de acomodarse prontamente a las solicitudes del mercado.

En un principio, el exceso de la demanda se cubrió con los almacenamientos a boca mina que los productores habían acumulado en los años precedentes, cifrados en unas 200.000 t. Pero una vez que se agotaron los stocks, el balance oferta-demanda se desniveló por defecto de los suministros, provocando una subida de los precios y la aparición de un mercado spot. Ante el temor de posibles fallos en su abastecimiento, los consumidores incrementaron sus almacenamientos de mineral, introduciendo así un

nuevo factor distorsionador en el mecanismo de establecimiento de los precios.

El proceso tocó fondo al final de los años 90, fundamentalmente por dos causas principales: la crisis económica mundial, con fuertes reducciones de producción y acumulación de pérdidas en la industria siderúrgica, así como en el sector de construcción, y al efecto de sustitución por productos de menor precio que la fuerte subida del circón puso en marcha, junto a importantes mejoras tecnológicas, logradas sobre todo en el campo de los refractarios. Así, cantidades importantes de circón están siendo sustituidas por cromita, silicatos aluminosos, olivino y magnesita, y la industria siderúrgica japonesa está reemplazando satisfactoriamente los refractarios de circón por monolitos de espinelas altas en alúmina y magnesia.

CUADRO XIV.- PRECIOS DE COMPUESTOS DE CIRCONIO EN ESTADOS UNIDOS (\$/lb)

<u>PRODUCTO</u>	<u>AÑO 1987</u>	<u>AÑO 1988</u>
Oxido de circonio		
-Polvo, grado comercial, bidones 2.000 lb mín.	4,25	5,80-5,85
- Electrónico, id id	7,25	8,50
- Aislamiento, estabilizado, id id	3,31-3,82	4,50
- id , no estabilizado, id id	3,55-3,75	5,00
- Denso, estabilizado, id id	2,82	3,00
Oxicloruro de circonio		
- Cristal, lotes de 5 t	0,91-1,04	0,91-1,04
Acetato de circonio		
- Solución 25% ZrO ₂ , bidones 15 t mín.	0,97	0,97
- Solución 22% ZrO ₂ , id id	0,78	0,78
Hidruro de circonio		
- Electrónico, polvo, bidones de 100 lb	0,31-0,75	0,31-0,75
Circonio		
- Polvo	60-150	70-150
- Esponja	12-17	12-18
- Hojas, tiras, barras	16-45	16-45

Fuente: Minerals Yearbook 1988, USBM

Para terminar esta visión sobre los precios, el Cuadro XIV reproduce los de los principales compuestos de circonio vigentes en el mercado norteamericano durante 1987 y 1988. El precio de la esponja de circonio se mantuvo durante 1989, bajando en 1990 a 9-12 \$/lb, para mantenerse en esta banda de cotización en 1991 y 1992.

3.-EL CIRCONIO EN ESPAÑA

3.1.- RECURSOS MINERALES

España no dispone de recursos, ni mucho menos de reservas de minerales de circonio; se sabe que coyunturalmente se han obtenido algunas cantidades de circón como subproducto del lavado de arenas con ilmenita en Galicia, sin que su producción fuera recogida por las estadísticas mineras.

Como ya es sabido, el circón es un mineral accesorio muy frecuente en gran variedad de rocas; sin embargo, en la Península Ibérica no aparecen ejemplares observables sin ayuda de lupa o microscopio. Las mayores concentraciones de circón conocidas se encuentran en las granodioritas al Sur de Pozoblanco y Villanueva de Córdoba (Córdoba), en las cuarcitas de Despeñaperros (circonitas de Ciudad Real), en las arenas de playa de Noya (La Coruña) y en los diques carbonatíticos de Milocho (NO de Fuerteventura). Aquí, en el barranco de Los Encantados, las carbonatitas encajadas en rocas básicas y ultrabásicas contienen circones con un tamaño medio próximo al cm, de color marrón oscuro, opacos, por lo que carecen de interés gemológico. Se ha citado también la presencia de circones microscópicos en las pegmatitas alóctonas, encajadas en esquistos de grado medio de metamorfismo y pizarras de grado bajo, de La Fregeneda (Salamanca) y Doade (Orense).

Desgraciadamente, el escaso tamaño del grano de circón en las cuarcitas y granodioritas, que encarece la molienda y dificulta la obtención de tasas de recuperación aceptables, y la baja concentración y extensión de los arenales con minerales pesados y de las carbonatitas, impiden la explotación comercial de estos indicios.

3.2.- ABASTECIMIENTO DE MATERIAS PRIMAS MINERALES DE CIRCONIO

3.2.1.- Introducción

Nuestro país no produce minerales de circonio, por lo que su dependencia del exterior en este campo es total, así como en la obtención de metal y aleaciones y otros productos intermedios.

La determinación del consumo de circonio en España (como en el resto de los países comunitarios) debe efectuarse por tanto en base al saldo de su comercio exterior. Pero no sólo deben tenerse en cuenta los concentrados minerales, pues en este caso se obtiene una imagen muy distorsionada cualitativa y cuantitativamente de las necesidades reales de circonio del país: cualitativamente, porque al no considerar las etapas intermedias de transformación, se simplifica excesivamente la estructura del consumo, ignorando semielaborados que pueden tener una importancia estratégica para la defensa o la industria nacional; cuantitativamente, porque estos productos intermedios pueden significar en muchos casos, por carencia o escaso desarrollo de una industria transformadora adecuada, sustanciales importaciones, a veces muy superiores en valor e incluso en cantidad a las de los propios minerales.

Por el contrario, el correcto análisis del abastecimiento debe contemplar en su más amplio sentido el concepto de **materia prima mineral**, tal como fué definido por la vigente Ley de Fomento de la Minería, de 4 de enero de 1977, en su artículo primero, dos: **todo producto mineral, cualquiera que sea su grado de elaboración, incluidos los metales, hasta tanto sufran su primera transformación en España.**

Así también lo entendió la CEE, y en su voluntad de seguir atentamente el aprovisionamiento comunitario en determinadas sustancias minerales altamente deficitarias, dictó una normativa para el control estadístico del mismo, estableciendo balances anuales de entradas y salidas, reciclado y niveles de almacenamiento de las materias primas seleccionadas. El Servicio

de Estadística de la Comunidad (Eurostat) publicó los primeros resultados en 1981, relativos a 21 sustancias, entre las que se encuentra el circonio. El último boletín publicado abarca los balances comunitarios del período 1983-1986.

Dicha normativa utiliza el concepto de materia prima mineral antes apuntado, incluyendo además ciertos productos de metal trabajado, tales como barras, perfiles, planchas, tubos, alambres, etc; en ella se especifican las posiciones arancelarias NIMEXE a tener en cuenta, clasificadas en los seis grupos siguientes:

I.- Minerales.

II.- Oxidos y sales.

III.- Ferroaleaciones; matas.

IV.- Metal bruto, sin refinar o refinado, aleado o no.

V.- Recuperación:

VA.- chatarras y desperdicios

VB.- residuos y cenizas.

VI.- Metal trabajado, aleado o no.

En el caso concreto del circonio, las posiciones arancelarias a considerar son las siguientes:

I.-	2615.10.00.0.00A	minerales de circonio (arenas)
	2530.90.00.0.00B	circón micronizado
	2530.90.00.3.00J	circón molturado (los demás)
II.-	2825.60.90.0.00G	óxido de circonio
	2826.90.10.0.00G	hexafluorcirconato potásico.
	2839.90.90.9.00I	silicato de circonio
III.-	Sin posición arancelaria específica	
IV.-	8109.10.10.0.00I	circonio bruto
VA.-	8109.10.90.0.00B	chatarras y desperdicios
VB.-	2620.90.91.0.00G	residuos y cenizas
VI.-	8109.90.00.0.00D	manufacturas de circonio

3.2.2.- Comercio exterior

El Cuadro XVI recoge las importaciones (cantidad y valor) registradas durante el quinquenio 1987-1991 en las partidas arancelarias especificadas anteriormente, y el XVII las exportaciones de las mismas durante el mismo período.

Como puede apreciarse, el grueso de las importaciones lo constituyen las arenas de circón, si bien con un peso decreciente tanto en volumen como en valor, no sólo en relación con el circón molido, que ha crecido ininterrumpidamente desde las 4.600 t de 1987 hasta las 9.951 t de 1991, sino también respecto a óxidos y sales y al circonio manufacturado, lo que se evidencia en el Cuadro XV.

CUADRO XV.- DISTRIBUCION PORCENTUAL DEL VALOR DE LAS IMPORTACIONES

<u>Producto</u>	<u>1987</u>	<u>1988</u>	<u>1989</u>	<u>1990</u>	<u>1991</u>
Arenas de circón	67,43	70,69	66,77	53,15	51,21
Circón molido	26,76	25,11	30,53	36,82	25,99
Oxidos y sales	5,52	3,99	2,48	6,60	9,51
Circonio bruto	0,04	0,11	0,14	0,17	0,05
Chatarras y cenizas	0,00	0,05	0,01	0,00	0,00
Circonio manufactur.	0,25	0,05	0,07	3,26	13,24
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

La variación de la estructura de las importaciones de arenas de circón puede verse en la fig. 5. Como media de los últimos cinco años, puede afirmarse que nuestros principales proveedores han sido Sudáfrica (52,72%) y Australia (33,57%), seguidos muy de lejos por la CEE (5,41%; sin duda, reexportaciones), Brasil (3,18%), Malasia (2,72%) y Estados Unidos (1,46%); el 0,94% restante se reparte en pequeñas importaciones coyunturales procedentes de Tailandia, China y Corea del Sur y reexportaciones de Austria, Singapur y Suiza.

En cuanto al circón molido (harina y micronizado), algo más del 90%, como media de los últimos 5 años, procede de la CEE, particularmente de Alemania, Países Bajos e Italia, y el resto de Australia, Estados Unidos, Canadá y Sudáfrica.

CUADRO XVI.- IMPORTACIONES DE MATERIAS PRIMAS MINERALES DE CIRCONIO (t y 10⁶ pts)

PRODUCTO	1987		1988		1989		1990		1991	
	Cantidad	Valor								
I.- Minerales										
- Arenas	35.300	1.024,719	42.646	2.295,444	39.765	3.781,169	29.594	1.690,416	41.226	1.522,682
- Circón micronizado	3.996	359,788	4.937	722,038	6.747	1.345,491	5.873	846,798	6.731	581,561
- Circón molido	604	46,821	1.263	93,457	2.625	383,491	3.298	324,020	3.220	191,341
II.- Oxidos y sales										
- Oxido	186	65,127	317	123,823	305	133,853	344	177,072	577	230,998
- Hexafluorcirconato	3	1,986	8	5,602	8	6,498	7	5,326	12	8,823
- Silicato	212	16,856	-	-	-	-	175	27,304	279	42,908
IV.- Metal bruto										
- Circonio bruto	1	0,572	22	3,661	61	7,918	43	5,409	4	1,533
V.- Recuperación:										
VA- Chatarras	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VB- Cenizas	-	-	20	1,496	3	0,422	-	-	-	-
VI.- Metal trabajado										
- Circonio manufacturado	0,8	3,742	3	1,576	1	3,919	26	103,704	86	393,674
TOTAL		1.519,614		3.247,097		5.662,761		3.180,049		2.973,520

Fuente: Estadística de Comercio Exterior, Dirección General de Aduanas

CUADRO XVII.- EXPORTACIONES DE MATERIAS PRIMAS MINERALES DE CIRCONIO (t y 10⁶ pts)

PRODUCTO	1987		1988		1989		1990		1991	
	Cantidad	Valor	Cantidad	Valor	Cantidad	Valor	Cantidad	Valor	Cantidad	Valor
I.- Minerales										
- Arenas	135	7,085	641	50,549	1.264	154,668	1.425	84,646	32	1,902
- Circón micronizado	399	31,363	298	45,197	202	50,725	894	134,293	1.690	158,662
- Circón molturado	1.278	51,926	5.797	93,075	1.269	206,590	707	50,117	371	28,480
II.- Oxidos y sales										
- Oxido	0,6	0,887	< 1	0,935	15	8,113	< 1	0,047	17	9,001
- Hexafluorcirconato	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- Silicato	0,3	0,039	-	-	-	-	72	15,931	34	2,227
IV.- Metal bruto										
- Circonio bruto	-	-	2	0,629	1	0,270	-	-	-	-
V.- Recuperación:										
VA- Chatarras	22	0,901	-	-	1	0,851	-	-	-	-
VB- Cenizas	71	0,981	-	-	-	-	-	-	-	-
VI.- Metal trabajado										
- Circonio manufacturado	0,5	0,816	42	5,791	< 1	0,120	-	-	< 1	0,040
TOTAL		93,998		196,176		421,337		285,034		200,312

Fuente: Estadística de Comercio Exterior, Dirección General de Aduanas

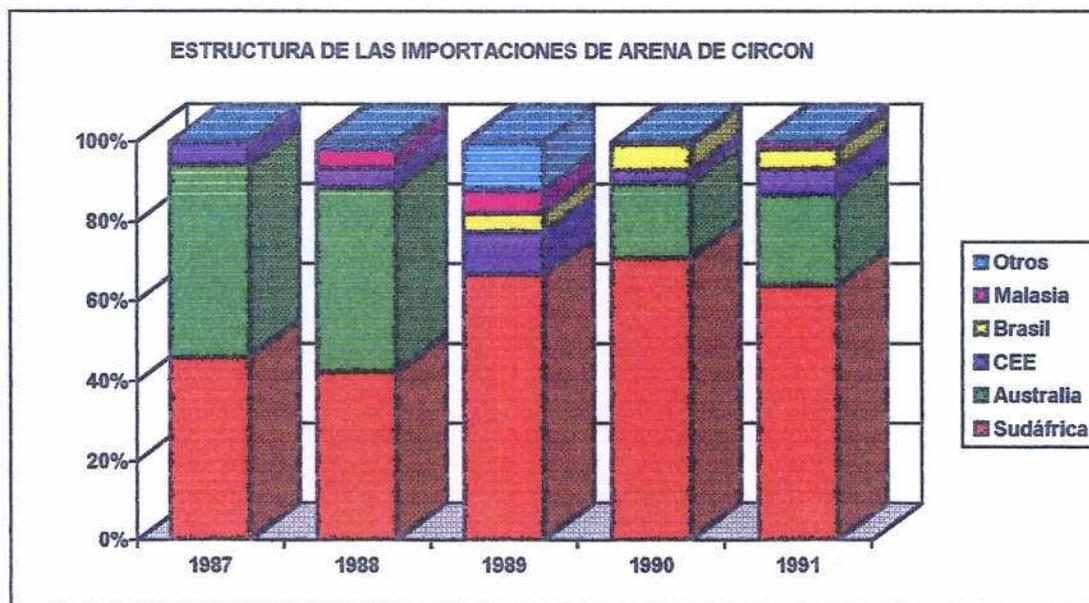


Fig. 5

Siempre como valor medio del quinquenio 1987-1991, el 85,9% del óxido de circonio proviene de la CEE y el 7,3% de Estados Unidos, suministrando el resto Australia, Japón y Sudáfrica. El 100% de las importaciones de hexafluorcirconato nos llegan de la CEE, así como el 86,9% de las del silicato; el resto de éste procede de Canadá (11,3%), Suiza y Checoslovaquia. El metal bruto y las manufacturas de circonio son asimismo suministradas preferentemente por la CEE; de las últimas el 6,8% proviene de Estados Unidos, con pequeñas compras coyunturales en Australia, Japón o Suecia.

Nuestras exportaciones de óxidos y sales, metal bruto y trabajado y chatarras son insignificantes, no sobrepasando en el mejor de los casos los 16 MP (año 1990). En cuanto a las arenas de circón, se trata indudablemente de reexportaciones, en general de unas decenas o centenas de t, salvo en 1989 y 1990, que sumaron 1.264 y 1.425 t, respectivamente; van dirigidas exclusivamente a la CEE, con la excepción de 1990, en que se reexpidieron 1.164 t a Sudáfrica.

Las exportaciones españolas de circón molido pueden ser igualmente reexportaciones o envíos molturados en la Península a partir de arenas de circón importadas; salvo en 1988, en que se superaron ligeramente las 6.000 t, suelen oscilar entre 1.500 y 2.000 t/a. El 49,1% se destinó a la CEE y el 5,2% a Marruecos, siendo el resto ventas ocasionales a países que cam-

bían de año en año, como el caso de Togo, al que se enviaron 5.000 t en 1988 (38,7% de la media quinquenal).

3.2.3.- Consumo aparente

Al no publicarse datos de consumo real de materias primas de circonio por las industrias transformadoras, ni tampoco de producción de productos intermedios o semielaborados que, por fijación de un consumo específico por unidad producida, permitiera estimar aquél, la demanda nacional de circonio debe calcularse globalmente y como aparente, esto es, para el conjunto del mercado y sin tener en cuenta las variaciones anuales de los stocks en manos de almacenistas y transformadores. Puesto que no existe producción nacional de minerales y la recuperación de chatarras de metal, moldes de fundición y refractarios usados es desconocida y, en cualquier caso, poco significativa (< 1% de la demanda total) , el consumo aparente coincidirá con el saldo del comercio exterior, de minerales si sólo se busca la demanda minera, o de todas las partidas arancelarias referenciadas si se desea conocer el balance total de materias primas minerales de circonio.

Para ello y como primer paso, deberán reducirse todos los productos, de por sí heterogéneos, a una unidad común; siguiendo la norma comunitaria, se ha elegido aquí el contenido en metal. En la literatura anglosajona es corriente expresarlos en ZrO_2 contenido; para pasar de éste a metal contenido basta con multiplicar por 0,7403, o por 1,3508 si se quiere transformar t de Zr contenido en ZrO_2 equivalente.

El Cuadro XVIII recoge, expresado en t de metal contenido, nuestro comercio exterior de materias primas minerales de circonio durante el período 1987-1991, calculándose en el Cuadro XIX el balance de las mismas, con indicación del consumo aparente, valor del déficit del comercio exterior y grado de dependencia.

Como puede verse, ésta es total (100%), habida cuenta de la insignificancia de la recuperación. El valor del déficit comercial subió espectacularmente desde 1986 a 1989, por la acción conjunta del aumento del consumo (+83,8%) y, sobre todo, del fuerte crecimiento de los precios del circonio, pasando de 656,2 MP a 5.241,4 MP; en 1990 descendió un 44,7%, aproximadamente el doble que el consumo (-22,7%), lo que indica una sustancial bajada de los precios, más acusada en 1991, año en el que el valor del déficit disminuyó en un 4,2%, en tanto que el consumo alcanzó la cifra récord

CUADRO XVIII.- COMERCIO EXTERIOR DE MATERIAS PRIMAS MINERALES DE CIRCONIO (t Zr contenido)

PRODUCTOS	IMPORTACIONES					EXPORTACIONES				
	<u>1987</u>	<u>1988</u>	<u>1989</u>	<u>1990</u>	<u>1991</u>	<u>1987</u>	<u>1988</u>	<u>1989</u>	<u>1990</u>	<u>1991</u>
I.- Minerales										
- Arenas	17.129,0	20.674,4	19.242,3	14.235,0	19.862,7	65,5	310,7	611,6	685,0	15,4
- Circón micronizado	1.939,0	2.393,4	3.264,9	2.825,0	3.243,0	193,5	144,5	97,7	430,0	814,0
- Circón molido	<u>293,0</u>	<u>612,3</u>	<u>1.270,2</u>	<u>1.586,0</u>	<u>1.551,3</u>	<u>620,0</u>	<u>2.810,4</u>	<u>614,7</u>	<u>340,0</u>	<u>178,6</u>
Total	19.361,0	23.680,1	23.777,4	18.646,0	24.657,0	879,0	3.265,6	1.324,0	1.455,0	1.008,0
II.- Óxidos y sales										
- Óxido	137,6	234,5	225,7	254,5	427,0	0,4	0,4	11	0,1	12,6
- Hexafluorcirconato	0,9	2,4	2,4	2,1	3,6	-	-	-	-	-
- Silicato	<u>103,9</u>	=	=	<u>87,5</u>	<u>136,4</u>	<u>0,1</u>	=	=	<u>36,0</u>	<u>16,4</u>
Total	242,4	236,9	228,1	344,1	567,0		0,4	11	36,1	29,0
IV.- Circonio bruto	1	22	61	43	4	-	2	1	-	-
V.- Recuperación	-	10	1,5	-	-	55,0	-	1	-	-
VI.- Circonio manuf.	0,8	3	1	26	86	0,5	42	-	-	-
TOTAL	19.605	23.952	24.069	19.059	25.314	935	3.310	1.337	1.491	1.037

CUADRO XIX.- BALANCE DE MATERIAS PRIMAS MINERALES (CEE)

SUSTANCIA : CIRCONIO (t Zr contenido)

<u>Año</u>	PRODUCCION (t)		COMERCIO EXTERIOR (t)		CONSUMO APARENTE (t) (C = P _I +P _V +I-E)	VALOR DEL DEFICIT (MP)	Autosuficiencia primaria P _I /C	Autosuficiencia prm.+sec. (P _I +P _V)/C	Dependencia técnica (I-E)/C	Dependencia económica I/(C+E)
	Minera (P_I)	Recuperación (P_V)	Importación (I)	Exportación (E)						
1986	-	-	13.578	1.213	12.365	- 656,204	0 %	0 %	100 %	100 %
1987	-	-	19.605	935	18.670	- 1.425,616	0 %	0 %	100 %	100 %
1988	-	-	23.952	3.310	20.642	- 3.050,921	0 %	0 %	100 %	100 %
1989	-	-	24.069	1.337	22.732	- 5.241,424	0 %	0 %	100 %	100 %
1990	-	-	19.059	1.491	17.568	- 2.895,015	0 %	0 %	100 %	100 %
1991	-	-	25.314	1.037	24.277	- 2.773,208	0 %	0 %	100 %	100 %

de 24.277 t, un 38,2% superior a la de 1990.

El ajuste de una recta de regresión a la evolución reciente del consumo aparente nos da la ecuación

$$y = 1.666,97x + 13.541,26$$

con un coeficiente de correlación de 0,7358, no muy satisfactorio, si bien la serie considerada es muy corta. De acuerdo con dicha tendencia, el consumo de materias primas minerales de circonio se situaría en torno a las 26.800 t en 1993 y las 30.200 t en 1995, cifras que pudieran estar por encima de la demanda real previsible, si tenemos en cuenta la intensidad de la crisis económica que atraviesa el país en estos momentos, siendo la construcción, principal demandante final de los productos cerámicos, uno de los sectores más pronta y duramente castigado por ella.

3.2.4.- Modelo español de consumo

En los Cuadros VIII (epígrafe 2.5.1) y XI (epígrafe 2.5.2) se ha reproducido la estructura del consumo español de circón en 1988 y en el trienio 1986-88, respectivamente, según *Industrial Minerals*. De acuerdo con esta publicación, el 93% de los minerales se destinan a la industria cerámica, un 3,5% a fundición y el 3,5% restante a varios.

Del examen del Cuadro XVIII se deduce que, como media de los tres últimos años, y teniendo en cuenta que no existe en el país metalurgia extractiva de circonio ni, presumiblemente, fabricación deirconia, el 98% del consumo de materias primas minerales de este elemento se efectúa en forma de mineral, el 1,65% como óxidos y sales y tan sólo el 0,35% como metal.

A falta de una investigación detallada sobre la actividad productora de las empresas importadoras que se relacionan en el epígrafe siguiente, y que se sale del alcance del presente estudio, de la lectura de dicha relación parece confirmarse que, efectivamente, casi la totalidad del consumo de minerales se realiza por el sector cerámico, con escasa o nula participación en fundición, refractarios y abrasivos.

El óxido de circonio es demandado mayoritariamente por la industria cerámica, seguida por la de pigmentos (Titanio, SA). En cuanto al metal, las importaciones de circonio bruto están siendo reemplazadas por las de

sus manufacturas, destinadas principalmente a la industria eléctrica nuclear (E.N. del Uranio, SA).

3.3.- PRINCIPALES EMPRESAS CONSUMIDORAS

La relación que sigue se ha extraído de la información sobre comercio exterior facilitada por la Subdirección General de Informática Comercial del Ministerio de Economía y Hacienda, para el período enero-octubre de 1992. Debe señalarse que algunas de las empresas referenciadas pueden no ser transformadoras, sino corresponder a "brokers" o almacenistas importadores por cuenta ajena; por otra parte, cabe la posibilidad de que algún consumidor no importe directamente las materias primas de circonio que precise, sino que las adquiera a un tercero, no detectándose su existencia a través de los listados mencionados.

A.- De circón molido

<u>Empresa</u>	<u>Provincia</u>	<u>Importancia</u>
C.F.M. Minerales SA	Valencia	1°
Quimialmel SA	Castellón	2°
Mario Pilato Blat SA	Valencia	3°
Esmalglass SA	Castellón	4°
Ferro Enamel Española SA	Vizcaya	5°

B.- De minerales de circonio

<u>Empresa</u>	<u>Provincia</u>	<u>% s/consumo</u>
Mario Pilato Blat SA	Valencia	58,18
Micronizados del Mediterráneo SA	Castellón	21,50
Almiberia SA	Valencia	14,44
Químicos y Minerales SA	Barcelona	4,66
Ferro Enamel Española SA	Vizcaya	0,40
C.F.M. Minerales SA	Valencia	0,29
Comercial Química Massó	Barcelona	0,18

Aparte de las empresas relacionadas, que totalizan el 99,65% de las importaciones de arenas, existen numerosas compañías que consumen desde unos kg hasta menos de 50 t de mineral. Estas compañías, nombradas por orden de importancia, son las siguientes:

- La Productora de Borax SA (Barcelona)
- Colores Cerámicos Tortosa SA (Tarragona)
- Frenos y Embragues SA (Barcelona)
- Garnecto SA (Barcelona)
- Productos Metales SL (Zaragoza)
- Vectur SA (Vizcaya)
- Fleischmann Ibérica SA (Santander)
- Comercial Th. Goldmischdt SA (Barcelona)
- Zircolor SA (Castellón)
- Colores Cerámicos SA (Castellón)
- Lladró SA (Valencia)
- Johnson Matthey SA (Castellón)

Además, aparecen como exportadoras dos compañías no importadoras, ambas vizcaínas: Auxiliar Industrial SA y Remetal SA, que, evidentemente, comprarán el mineral a alguna de las empresas relacionadas más arriba.

C.- De óxido de circonio

<u>Empresa</u>	<u>Provincia</u>	<u>Importancia</u>
Colores Cerámicos Tortosa SA	Valencia	1°
Ferro Enamel Española SA	Castellón	2°
Titanio SA	Valencia	3°

Como puede observarse, Ferro Enamel trabaja tanto con circón molido y arena de circón como con circonia; Colores Cerámicos Tortosa, con circonia y arena de circón, y Mario Pilato Blat y CFM Minerales, con circón molido y arena.

D.- De circonio bruto

Prácticamente en su 100% es importado por Titanio SA (Madrid), con algunos kg consumidos por la S.E. de Lámparas Eléctricas SA.

E.- De circonio manufacturado

<u>Empresa</u>	<u>Provincia</u>	<u>% s/consumo</u>
E. N. del Uranio SA	Madrid	68,23
Tecnología Metalúrgica SA	Barcelona	29,17
Hidroeléctrica Española SA	Madrid	0,87
Sener Turbopropulsión SA	Vizcaya	0,78
Aceros y Equipos SA	Burgos	0,48
Technalloy SA	Barcelona	0,34
Essilor España SA	Madrid	0,09

<u>Empresa</u>	<u>Provincia</u>	<u>% s/consumo</u>
Wolfram SA	Madrid	0,02
Tornillería de Joya SA	Córdoba	0,01

Como exportadoras de manufacturas de circonio aparecen Almiberia SA, de Valencia, ya considerada como empresa importadora de minerales, y Dragados y Construcciones SA, de Madrid, que por su actividad conocida no parece que pueda incluirse entre las empresas transformadoras de materias primas de circonio.