



143704

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

para una patente de invención, por veinte años, por "PERFECCIONAMIENTOS EN Y RELATIVOS AL TRATAMIENTO DE LOS MINERALES SILICIOSOS Y SUS SEMEJANTES" (segundo grupo, clase 13), a favor de la SOCIÉTÉ DE RECHERCHES ET D'APPLICATIONS CHIMIQUES, "SORAC", entidad belga, residente en Bruselas (Bélgica) rue Simonis, 16.

=====

Este invento se refiere al tratamiento del mineral o minerales formados por silicatos y otros semejantes, y más particularmente a los minerales de metales terrosos raros, tales como los minerales de zirconio, thorio, glucinio, etc.,
5 sin que, sin embargo, quede limitado a éstos.

El invento consiste en calcinar el mineral o minerales de silicatos en presencia de un compuesto o compuestos de bario, por ejemplo el carbonato, en una cantidad tal que el bario esté presente en una cantidad que sea por lo menos
10 suficiente para formar con la sílice presente en el mineral un silicato bibárico, evitando al mismo tiempo un exceso del compuesto de bario que haría la mezcla fusible.

Cuando el material primario contiene no solamente sílice, sino que también otros óxidos, tales como los óxidos
15 de zirconio y/o titanio y/o aluminio y/o hierro y/o cromo, la cantidad de compuesto o compuestos de bario que se añada



debe ser cuando menos suficiente para convertir también estos óxidos respectivamente en metazirconato, titanato, aluminato, ferrato, cromato, etc. de bario, evitando al mismo tiempo un exceso de compuesto de bario que haría fusible la mezcla.

La descripción siguiente se refiere, por vía de ejemplo, a minerales de zirconio.

La presencia de sílice en los minerales de zirconio, ya en la forma de silicato en el caso del zircón, o en la forma de arena en las arenas y rocas de zirconio, es la causa por la cual estos minerales no pueden producir materiales refractarios que tengan las buenas cualidades que debieran obtenerse con un material tan refractario como el óxido de zirconio.

El efecto perjudicial de la sílice es debido a su volatilidad a temperaturas elevadas, a su facilidad para producir silicatos fusibles y ciertos siliciuros indeseables.

Las maneras de tratar los minerales de zirconio y más particularmente el zircón, $ZrSiO_4$, que se describen a continuación, tienen por objeto evitar dichos inconvenientes y suministrar nuevos productos industriales, muy útiles en la industria de los productos refractarios y otros.

Por vía de ejemplo, se dará a continuación una descripción del tratamiento del zircón de la composición siguiente:

	Pérdida por ignición	0,10 %
	Sílice SiO_2	31,45
	Óxido de hierro Fe_2O_3	0,35
45	Alúmina Al_2O_3	1,05
	Óxido de titanio TiO_2	0,80
	Óxido de zirconio ZrO_2	63.00



	Cal	CaO	1,20
	Magnesia	MgO	0,90
50	Óxido de torio		0,00
	Óxido de cerio		0,88
	Óxido de manganeso		0,00
	Ácido fosfórico		0,12

Este mineral, en forma de granos de arena o tritu-
 55 rado más fino si se desea, se mezcla íntimamente con una can-
 tidad de carbonato de bario que sea por lo menos suficiente
 para convertir la sílice en silicato bibárico $SiO_2 \cdot 2 BaO$, el
 óxido de zirconio en metazirconato de bario $BaZrO_3$, el óxido
 de titanio en titanato de bario, la alúmina en aluminato y el
 60 hierro en ferrato.

El empleo de carbonato de bario para la desintegra-
 ción de los minerales es bien conocido, pero ahora se ha ob-
 servado, durante los experimentos, el hecho imprevisto de que
 es necesario añadir una cantidad de sal de bario suficiente
 65 para producir silicato bibárico y metazirconato de bario, con
 el fin de obtener una masa refractaria a las temperaturas que
 son necesarias para conseguir una buena desintegración del
 mineral, esto es, hasta unos 1.400° C.

Como la substancia no se funde a 1.400° C., es po-
 70 sible emplear para la operación de la desintegración los hor-
 nos industriales de gran rendimiento, tal como el horno rota-
 tivo o el en túnel.

Esto no podría hacerse si la cantidad de bario aña-
 dida al mineral fuera tan solo la suficiente para la forma-
 75 ción del silicato monobárico $SiO_2 \cdot BaO$ y del metazirconato de
 bario. Una tal masa se fundiría a 1.200° C., su paso por el
 interior de un horno rotativo o en túnel sería imposible, se
 destruiría el revestimiento refractario del horno, y se per-



dería una gran cantidad de la sal de bario por combinarse
80 con el revestimiento refractario del horno.

Es posible aumentar un tanto la cantidad de sal de bario que es necesaria para formar el silicato bibárico y el metazirconato de bario, pero debe tenerse cuidado de evitar un exceso tal que la masa se funda, con los graves inconvenientes a los que ya se ha hecho referencia.
85

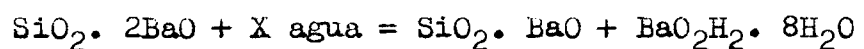
En el presente caso resulta ventajosa una mezcla de 100 partes en peso de zircón por 320 partes de carbonato de bario.

Una mezcla tal se caldea a unos 1.400° C. ya en un
90 horno de túnel después de enladrillarlo a presión, ya en un horno rotativo.

El calor expelle el ácido carbónico del carbonato de bario, la sílice forma el silicato bibárico, y el zirconio forma el zirconato de bario; así se obtiene una masa que no
95 está fundida sino solamente en forma de escoria, la cual es altamente refractaria y puede servir en ciertos casos como producto refractario básico. La mezcla de 100 partes de zircón y 320 partes de carbonato de bario pesa 345,5 después de la calcinación.

100 La masa de escoria puede tratarse también como sigue:

Esta masa que consiste principalmente en silicato bibárico y zirconato de bario, se tritura con agua caliente en un molino de cuba o en un molino triturador de bolas. La
105 reacción siguiente es la que se verifica:



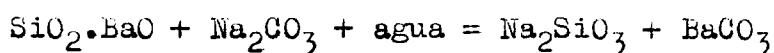
El silicato bibárico es descompuesto por el agua en silicato monobárico, el cual es insoluble, y en hidrato de bario, que es soluble. El metazirconato permanece insolu-



110 ble con el titanato y el ferrato, la alúmina forma aluminato
de bario, que es soluble. La disolución de hidrato de bario,
obtenida después de decantación o filtración, puede recogerse
para separar por cristalización el hidrato de bario
 $BaO_2H_2 \cdot 8H_2O$. La masa filtrada que pesa 345,5 obtenida de 100
115 del mineral, proporciona 153,5 de barita cristalizada
 $BaO_2H_2 \cdot 8H_2O$.

El residuo que queda libre por el lavado del hidra-
to de bario soluble, consiste principalmente en silicato mo-
nobárico, zirconato de bario, ferrato de bario, titanato de
120 bario y agua. La sílice puede extraerse por uno de los dos
procedimientos siguientes:

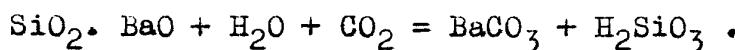
A)- El residuo húmedo se tritura bien debajo del
agua para librarle del hidrato de bario producido por la des-
composición del silicato bibárico y óxido de bario (si se ha
125 empleado el carbonato de bario con un ligero exceso) se hier-
ve en agua y con una cantidad de carbonato de sodio suficien-
te para producir la siguiente reacción:



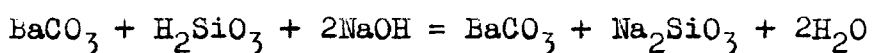
El silicato monobárico se descompone así en silica-
130 to de sodio soluble y carbonato de bario insoluble. Se filtra
y lava la masa para eliminar la solución de silicato alcali-
no, que se recoge, evaporando a unos 30° Bé. Así puede em-
plearse ventajosamente en la industria de la fabricación de
jabón.

135 El residuo se compone principalmente de zirconato
de bario y carbonato de bario.

B)- En vez de tratar el residuo liberado del hidra-
to de bario por un lavado con carbonato de sodio, puede car-
bonatarse por medio del ácido carbónico según la siguiente
140 reacción:



El silicato monobárico se descompone en presencia del agua por el ácido carbónico, en carbonato de bario y sílice en estado gelatinoso. Se hace obrar sosa cáustica sobre esta mezcla para disolver la sílice bajo la forma de silicato de sodio y dejar el carbonato de bario como residuo, juntamente con el zirconato de bario como se ve por la siguiente fórmula:

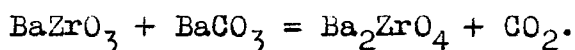


En los ejemplos A y B, pueden sustituirse el carbonato de potasio y la potasa cáustica en vez del carbonato de sodio y la sosa cáustica; entonces se obtendrá silicato de potasio en lugar de silicato de sodio.

La separación de la sílice del mineral escogido para ejemplo, exige 60 partes de carbonato de sodio por cada 100 partes de mineral y se forman 69 partes de silicato alcalino seco y 230 partes de silicato de sodio al 30%.

El residuo liberado de la sílice por uno u otro de los métodos antes citados, consiste principalmente en carbonato de bario y zirconato de bario, y se le trata por uno de los métodos siguientes:

I) - El residuo, después de secarlo, se calcina a 1.400° C. ó 1.500° C., dentro de un horno de cualquier tipo, preferiblemente en un horno rotativo o en túnel, para expulsar el ácido carbónico del carbonato de bario y convertir el metazirconato de bario en ortozirconato de bario como sigue:



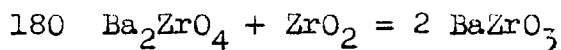
El producto no se funde a temperaturas muy elevadas y puede emplearse como material refractario.

Si el mineral empleado fuera más rico en sílice que el que se ha escogido como ejemplo, o si se hubiera empleado



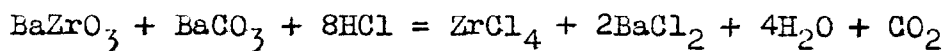
una cantidad de carbonato de bario mayor que la que se ha citado antes, el ortozirconato de bario estaría acompañado de óxido de bario, y tendría que lavarse con agua para eliminar el hidrato de bario.

También es posible mezclar el ortozirconato de bario con óxido de zirconio y caldear a una temperatura muy elevada para obtener metazirconato de bario, que es también una substancia refractaria:



El ortozirconato de bario obtenido de 100 kilogramos de mineral, pesa unos 240 kilogramos; contiene titanato y ferrato de bario, y también una pequeña cantidad de cal y magnesia, si estas bases están presentes en el mineral.

185 II) - El residuo liberado de la sílice, como se dijo anteriormente, puede disolverse por el ácido clorhídrico como sigue:

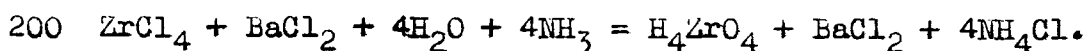


Se forman cloruro de zirconio y cloruro de bario que son solubles. El hierro y el titanio que existan pasan también a la disolución.

Si una porción del mineral no triturado ha escapado de la desintegración, queda en el residuo y se le filtra.

La disolución que contiene el cloruro de zirconio y el cloruro de bario, se trata por uno de los siguientes métodos:

a) - A la disolución que contiene los cloruros de zirconio y de bario, se añade amoníaco decarbonatado para precipitar el hidrato de zirconio:



Se filtra, lava y calcina el hidrato de zirconio para convertirlo en óxido ZrO_2 , el cual es un producto refrac-

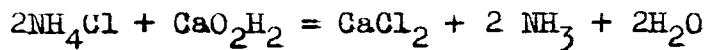


205 tario de primera clase debida a su poca conductividad calorífica y eléctrica y a su pequeño coeficiente de dilatación por el calor.

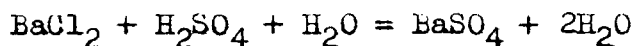
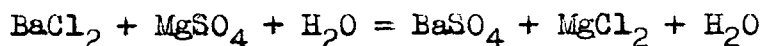
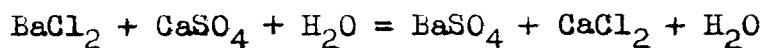
De acuerdo con la naturaleza de los minerales, este óxido puede contener un poco de titanio y hierro.

210 A la disolución que contiene el cloruro de bario se le añade amoníaco, si es necesario, y se inyecta ácido carbónico en el interior de la masa para precipitar el carbonato de bario, que se filtra y lava y puede servir para una operación subsiguiente.

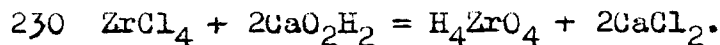
215 La disolución amoniacal, libre de bario, se trata con cal de una manera conocida para recuperar el amoníaco, de acuerdo con la siguiente reacción:



220 b) - A la disolución que contiene los cloruros de zirconio y bario y el exceso de ácido clorhídrico se le añade ya ácido sulfúrico ya yeso u otro sulfato soluble. Se precipita el sulfato de bario o "pintura blanca" que se filtra y puede usarse como pintura.



225 La disolución filtrada libre de sulfato de bario y que contiene cloruro de zirconio, se trata con cal para precipitar hidrato de zirconio, que se filtra, lava y calcina, suministrando así óxido de zirconio ZrO_2 , el material refractario a que ya se ha hecho referencia:



Esta solicitud se acoge a los beneficios del artículo 103 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial, por co-



responder a la presentada en Inglaterra con fecha 17 de Junio de 1936, bajo el número 16.838.

235

N O T A

Se declaran de novedad y de propia invención, las siguientes:

R e i v i n d i c a c i o n e s

1.- Perfeccionamientos en y relativos al tratamiento de los minerales siliciosos y sus semejantes, que consisten en calcinar el mineral o minerales de silicatos en presencia de un compuesto o compuestos de bario, carbonato por ejemplo, en una cantidad tal que el bario esté presente en una cantidad cuando menos suficiente para la formación, con la sílice presente en el mineral, de silicato bibárico, evitando al mismo tiempo un exceso de compuesto de bario que haría fusible la mezcla.

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación anterior aplicados a minerales que contienen además de sílice, otros óxidos, tales como óxidos de zirconio y/o titanio y/o aluminio y/o hierro y/o cromo, caracterizados en que la cantidad de compuesto o compuestos de bario que se añaden, están cuando menos en cantidad suficiente para convertir también estos óxidos respectivamente en metazirconato, titanato, aluminato, ferrato, cromato, etc., de bario, evitando al mismo tiempo un exceso de compuesto de bario que haría la mezcla fusible.

3.- Perfeccionamientos según la reivindicación primera, en los que el producto obtenido por el tratamiento con un compuesto de bario se trata con agua caliente, substancialmente como se ha descrito y con el fin expuesto.

4.- Perfeccionamientos según la reivindicación tercera, caracterizados en que el residuo del tratamiento con agua caliente se carbonata con ácido carbónico y se trata con sosa cáustica, substancialmente como se ha descrito.



5.- Perfeccionamientos según la reivindicación ter-
265 cera, caracterizados en que el residuo del tratamiento con
agua caliente se trata con carbonato de sodio en presencia de
agua caliente, substancialmente como se ha descrito.

6.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones
anteriores, caracterizados porque se emplea, como nuevo pro-
270 ducto de manufactura, un material refractario que contiene
ortozirconato de bario.

7.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones
anteriores, caracterizados porque se emplea, como nuevo pro-
ducto de manufactura, un material refractario que contiene
275 metazirconato de bario.

8.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones
anteriores, caracterizado porque un material refractario, que
contiene óxido de zirconio, obtenido de un mineral silicatado,
es tratado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones
280 primera a quinta.

La patente cuyo privilegio de invención se solicita
por veinte años, para España y sus dominios, deberá recaer por
"PERFECCIONAMIENTOS EN Y RELATIVOS AL TRATAMIENTO DE LOS MINE-
RALES SILICIOSOS Y SUS SEMEJANTES" (segundo grupo, clase 13),
según se describe y reivindica en la presente memoria des-
criptiva.

Madrid, 11 de Junio de 1937

pp: Sociéte de Recherches et
d'Applications Chimiques, "SORAC".

A handwritten signature in cursive script, likely belonging to a representative of Sociéte de Recherches et d'Applications Chimiques.