

"CHROMATE"

PATENTE ESPAÑOLA 16 1875

MEMORIA

16 1875

descriptiva sobre "Perfeccionamientos en la obtención de cromatos
alcalinos"

POR

Société d' Electrochimie, d'Electrometallurgie et
des Acieries Electriques d'Ugine.

DE

Paris

Francia.

PATENTE DE INVENCION

"CHROMATE"

161875



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Perfeccionamientos en la obtención de cromatos alcalinos"

Solicitantes: SOCIÉTÉ D'ELECTRO-CHIMIE, D'ELECTROMETALLURGIE
ET DES ACIERIES ELECTRIQUES D'UGINE, domiciliados
en 10 Rue du Général Foy, Paris, Francia.

Los procedimientos habituales para la obtención de cromatos alcalinos, en particular del cromato sódico, por vía seca, a partir del mineral de cromo o de un compuesto mineral que encierre cromo, consisten esencialmente en calentar, en presencia de oxidantes o en una atmósfera oxidante, una mezcla pulverulenta del mineral o del compuesto en cuestión y una sal alcalina o un álcali.

Así, pues, para la obtención del cromato sódico, se utiliza, por ejemplo, la cromita y el carbonato sódico.

Después de reacción la mezcla se trata de nuevo con agua, o eventualmente con una lejía de sosa; el cromato sódico formado se presenta en solución. Los otros productos de la reacción que son insolubles se separan por filtración.

Uno de los inconvenientes inherentes a este método

de obtención de cromato, cuando se quiere obtener un rendimiento

161875



elevado en cromo, está en el hecho de que, si se opera a una temperatura demasiado baja, la reacción entre el óxido Cr_2O_3 , el oxígeno y la sal alcalina es larga e incompleta. Si por el contrario se aumenta la temperatura se produce el fritado y aun la fusión más o menos completa de la mezcla, y la reacción se perjudica, porque el oxígeno no llega a ponerse en contacto con las partículas del mineral.

20.

Se han ideado diversas soluciones para evitar este inconveniente. Principalmente, se ha propuesto facilitar la llegada del oxígeno del aire extendiendo en una capa delgada la mezcla pulverulenta que se desee tratar, o también efectuando un agitado mecánico de esta mezcla. Pero estas medidas con independencia de las complicaciones que lleva consigo un agitado no han dado resultados satisfactorios.

25.

30.

Se ha propuesto asimismo, conjuntamente o no, con las medidas citadas anteriormente, añadir a la mezcla materias tales como por ejemplo la cal o la magnesia, que evitan la coagulación de la mezcla a alta temperatura y facilitan así el acceso del oxígeno. Se ha comprobado, efectivamente que en estas condiciones se obtiene cierta mejora en el rendimiento. Sin embargo, este procedimiento presenta algunos inconvenientes en el caso en que se emplee como cuerpo de aditamento, la cal o los productos a base de cal, por ejemplo, la dolomita, pues una parte del cromo del mineral pasa después en forma insoluble a un compuesto cálcico lo que provoca un descenso de rendimiento en cromo.

35,

40

Se ha tratado de recuperar una parte de este cromo efectuando el tratamiento de la mezcla, después de la reacción, mediante una lejía de sosa; sin embargo, una determinada cantidad de impurezas del mineral, en particular la sílice y la alumina, se transforma después en solución y la separación ulterior del cromato de sosa de los compuestos insolubles que se forman es muy difícil. Además, la operación del tratamiento mediante una lejía de sosa en vez de agua, grava el costo de la operación sobre todo cuando ésta se efectúa en autoclave.

45.

50.

La dificultad que acabamos de mencionar se halla en

161875



todos los minerales, en grados variables, hasta tal punto que muchos de ellos no pueden ser prácticamente utilizados para la fabricación del cromato.

El presente invento remedia los diversos inconvenientes antedichos.

55.

Permite, por una parte, obtener con los minerales tratados corrientemente, un rendimiento elevado y regular con una técnica simplificada y económica - cualesquiera que sean las impurezas contenidas en estos minerales - , y por otra parte utilizar minera-

60.

les que hasta el presente era imposible tratarlos con un rendimiento importante.

Los trabajos llevados a cabo por la Sociedad solicitante sobre este objeto , la han llevado a descubrir que en el tratamiento de compuestos o minerales cromíferos por las sales alcalinas, con adición de cal o cuerpos que contengan cal, la insignificancia de los rendimientos o el precio elevado de los rendimientos mejorados, o también la imposibilidad de tratar determinados minerales, provienen de la presencia de alumina en la mezcla tratada.

65.

70.

Ha ideado pues, la sociedad solicitante, que es lo que constituye el objeto del presente invento, ajustar el contenido de sílice de la mezcla de compuesto o mineral cromífero, de sal alcalina, o de álcali, de cal o de cuerpos que contengan cal, mezcla que encierra alumina y que debe ser sometida a la acción

75.

del calor, a un valor por el cual el efecto nocivo de la alumina contenida en la mezcla sobre el rendimiento en cromo transformado en cromato se encuentra muy disminuida y aun casi anulada. Esta coordinación se efectúa actuando ya sea sobre el contenido en sílice o bien sobre la relación $\frac{Al_2O_3}{CaO}$, de la

80.

mezcla a tratar, haciendo intervenir por una parte un porcentaje de sílice tanto más elevado cuanto que la relación $\frac{Al_2O_3}{CaO}$ posee un valor más grande, con un máximo de porcentaje $\frac{Al_2O_3}{CaO}$ en sílice correspondiente a un valor

85.

de $\frac{Al_2O_3}{CaO} = \frac{1}{3}$ y por otra parte un porcentaje en sílice tanto más débil cuanto que el valor de la relación $\frac{Al_2O_3}{CaO}$

es mayor, por encima de $\frac{1}{3}$.

La sociedad solicitante ha comprobado en efecto que, siempre que el mineral o el compuesto tratado contiene alúmina - lo que es regla general en los casos de minerales de cromo - y, al mismo tiempo ha recibido una adición de cal o de cuerpos que contengan cal, el rendimiento en cromo susceptible de extraerse, después de reacción por lixiviación con agua, varía en función del porcentaje en sílice de la mezcla tratada.

90.

Por otra parte, la sociedad solicitante ha descubierto que

95.

el rendimiento va en aumento a medida que en una mezcla determinada aumenta el porcentaje en sílice, pasando por un máximo y disminuyendo después cuando la proporción de sílice sobrepasa un determinado valor.

Para una mezcla determinada que contenga compuesto cromífero, sal alcalina y cal, el porcentaje en SiO_2 debe - al ser aplicado el invento - depender de la relación entre la cal y la alúmina presentes en la mezcla. Para un porcentaje en Al_2O_3 muy débil con relación al de la cal, el porcentaje en SiO_2 debe ser muy débil. A medida que aumente el porcentaje en

105.

Al_2O_3 con relación al de la cal, se aumenta el porcentaje en SiO_2 hasta alcanzar un máximo para una relación $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$ que se fija alrededor de $\frac{1}{3}$. Más allá de este valor, es decir, para proporciones de cal más débiles con relación a las de la alúmina, se hará disminuir lentamente el porcentaje de SiO_2 hasta hacerle descender a cero, para los porcentajes de cal nulos. Por otra parte este caso límite, no se realiza nunca en la práctica cuando se trata de minerales naturales.

110.

A título de ejemplo, si se opera con una mezcla que tenga 1 parte de Cr_2O_3 , 2 partes de carbonato sódica y 4

115.

partes de la mezcla cal + alúmina y si se hace variar la relación $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$ se comprobará que la cantidad de sílice necesaria con $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$ relación al peso de Cr_2O_3 será:



- para: $\frac{Al_2O_3}{CaO} = \frac{1}{16}$ sílice = 0,7
- 120. para: $\frac{Al_2O_3}{CaO} = \frac{1}{7}$ sílice = 1,2
- para: $\frac{Al_2O_3}{CaO} = \frac{1}{3}$ sílice = 2
- para: $\frac{Al_2O_3}{CaO} = \frac{1}{2}$ sílice = 1

Si se opera con mezclas correspondientes a las proporciones de Cr_2O_3 , carbonato sódico, cal + alúmina, diferentes, de las precedentes, se comprobará que los porcentajes en SiO_2 a alcanzar para obtener un mejor rendimiento, son, asimismo, diferentes de los hallados precedentemente, pero la regla indicada se verifica siempre; hay aumento del porcentaje en SiO_2 correspondiente al mejor rendimiento para los valores que aumentan la relación $\frac{Al_2O_3}{CaO}$ siendo el máximo para $\frac{Al_2O_3}{CaO} = \frac{1}{3}$, y disminuyendo después de este porcentaje para los valores de $\frac{Al_2O_3}{CaO}$ superior a $\frac{1}{3}$.

En la aplicación práctica del invento, cuando hay que tratar, por ejemplo, un mineral de cromo determinado, se procede de la manera siguiente para determinar la composición de la mezcla y las cantidades a añadir de sílice. Se empieza por examinar, mediante análisis, los porcentajes en cal, alúmina y sílice de la ganga natural del mineral, se determina después, por el método usual, -si se quiere operar sin fritado ni fusión de la masa, lo que es particularmente recomendable - la naturaleza y la cantidad de cuerpos extraños a añadir a la mezcla, para evitar el fritado. Estos cuerpos podrán ser, por ejemplo, cal, magnesita y alúmina o cuerpos que contengan estos compuestos, por ejemplo dolomita. Se utiliza uno u otro de estos cuerpos o varios de ellos, dejándose guiar por la doble preocupación de obtener la temperatura de fritado más elevada posible con las materias menos costosas y en cantidades lo más reducidas posible también. La cantidad de sal alcalina a utilizar se deberá elegir, como es corriente hacerlo, muy superior a la

161875



- 6 -

150. que sería teóricamente necesaria para ligar todo el cromo del mineral y tanto mayor que la proporción de ganga será en sí mayor. Se utilizará por ejemplo, una cantidad de CO_3Na_2 por lo menos doble que la cantidad de Cr_2O_3 presente como es frecuente hacerlo en el tratamiento de minerales de cromo.
155. Una vez así establecidas las proporciones de Cr_2O_3 , CO_3Na_2 , CaO y Al_2O_3 , se determina la cantidad de sílice o de cuerpos que contengan sílice que deba añadirse a la mezcla, mediante ensayos previos efectuados en el laboratorio; esto se efectúa, por ejemplo, añadiendo sucesivamente a la mezcla
160. cantidades de sílice variables, y mediante tratamiento de las diferentes muestras obtenidas, se determina después el rendimiento de cromo en cada caso. En estos ensayos se sigue la regla enunciada anteriormente relativa a la relación $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$, y se adopta, finalmente, para la aplicación industrial del invento, el porcentaje total en sílice que conduce al rendimiento de cromo que se desea obtener. Si se halla presente un porcentaje de sílice demasiado elevado para permitir la obtención del rendimiento requerido - lo que será una excepción - se hace variar en la mezcla la relación
170. $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$ actuando sobre el porcentaje de cal, de manera que se halle el rendimiento deseado.
- La sílice puede ser introducida bien en forma de sílice pura, o bien en forma de cuerpo que contenga sílice, por ejemplo, silicato de cal, magnesia o alúmina.
175. La adición de sílice, objeto del invento, contribuye a menudo a aumentar las propiedades anti-coagulantes de la mezcla final, lo que es particularmente ventajoso y viene a aumentar el interés de esta adición pues en este caso se puede disminuir la proporción de cuerpos anti-coagulantes propiamente dichos, a
180. añadir a la mezcla.
- Así pues, se añaden cantidades de sílice, siempre mayores, a una mezcla constituida por una parte de Cr_2O_3 , 2 partes de CO_3Na_2 , una parte de cal, 0,7 parte de alúmina y 1 parte de magnesia. Se han calentado las distintas muestras
185. a 1000° durante una hora. Los resultados han sido los



siguientes:

	Cantidad de sílice añadida	0.	La mezcla se ha fundido.
	" " " "	0,2	La mezcla se ha fritado fuertemente.
190.	" " " "	0,4	La mezcla se ha fritado.
	" " " "	0,6	La mezcla se ha fritado ligeramente.
	" " " "	1	La mezcla ha quedado completamente pulverizada.

Una vez determinada por los medios indicados anteriormente la composición de la mezcla: mineral, cuerpos anticoagulantes, sal alcalina, sílice o cuerpos que contienen sílice, se efectúa una mezcla íntima de todas estas materias que deban entrar en reacción. Se calienta después la mezcla a unos 1000° a 1050° en presencia de un cuerpo oxidante, en presencia de aire por ejemplo.

Después de la operación, si se quiere obtener una solución acuosa del cromo formado, bastará con volver a tratar la mezcla con agua se comprobará después que el cromo del mineral ha pasado en solución al estado de cromato alcalino, con un rendimiento muy elevado, y esto sin que cantidades apreciables de otros productos de la reacción hayan pasado paralelamente en solución. Dicho de otra manera, se habrá obtenido la casi totalidad del cromo del compuesto de partida en forma de solución acuosa de cromato sódico, solución que podrá por ejemplo utilizarse a continuación directamente para obtener bicromato sódico o sulfato de cromo técnicamente puros

Los ejemplos que vienen a continuación muestran la aplicación del procedimiento objeto del invento partiendo de dos minerales diferentes.

215. EJEMPLO 1.- El mineral de cromo de partida encerraba: 47,5% de Cr_2O_3 , 11,5% de Al_2O_3 , 16% de MgO , 3% de CaO y 5% de SiO_2 .

Se utilizó como cuerpo anticoagulante dolomita que contenía 21% de MgO y 31% de CaO . Ensayos previos demostraron, que para impedir que se produzca el fritado, era necesario añadir 175 Kg.



por 100 Kg. de mineral. Por otra parte, la cantidad de carbonato sódico elegida fué un poco más de dos veces superior a la cantidad de Cr_2O_3 utilizada (o sea 100 Kg. de CO_3Na por 100 Kg. de mineral). Ensayos previos efectuados con adiciones variables de talco (silicato de magnesia conteniendo 9% de Al_2O_3 , 34% de MgO , 3% de CaO y 47% de SiO_2) han demostrado que para obtener el rendimiento máximo era preciso introducir en la mezcla -

225. alrededor de 30 Kg. de talco por 100 Kg. de mineral.

Finalmente se ha operado con una mezcla constituida

230. de la manera siguiente:

Mineral: 100 Kgs. - Carbonato sódico: 100 Kgs.
Dolomia: 175 Kgs. - Talco : 30 Kgs.

Se ha calentado la mezcla alrededor de 1000° durante una hora, después se la introduce de nuevo en agua. El

235. rendimiento de cromo existente en forma de cromato en la solución obtenida fué de 91% , con relación al cromo total contenido en el mineral.

Un ensayo efectuado en las mismas condiciones, pero sin adición de talco no ha permitido obtener más que un

240. rendimiento de 80%. Esto evidencia claramente el efecto producido por la sílice proveniente del talco.

EJEMPLO II.- Se ha partido de un mineral más aluminoso que el precedente que contenía: 39,1% de Cr_2O_3 , 23% de Al_2O_3 , 18% de MgO , 3% de SiO_2 . Se añadieron 160 Kgs. de dolomia

245. (de la misma composición que en el ejemplo anterior) y 100 Kgs. de carbonato sódico por 100 Kgs. de mineral. Las adiciones siempre mayores de talco hechas en los ensayos previos han demostrado que se obtenía el rendimiento máximo mediante una adición de alrededor de 50 Kgs. de talco.

250. Así, pues, se ha partido por último de la mezcla siguiente:

Mineral : 100 Kgs.
Carbonato sódico: 100 Kgs.
Dolomia : 100 Kgs.
255. Talco : 50 Kgs.

161375



- 9 -

Se calentó esta mezcla alrededor de 100° durante una hora en presencia de aire, y después fué introducida de nuevo en el agua. El rendimiento en cromo hallado en la solución en forma de cromato fué de 90% de cromo total del mineral.

260. Un ensayo análogo efectuado en las mismas condiciones en una mezcla análoga, pero sin adición de talco, condujo a un rendimiento en cromo de 74% solamente.

N O T A

265. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que dicho invento corresponde a una patente francesa nº 469.767 de fecha 6 de julio de 1942, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye su esencia y por lo que se solicita patente de invención, por veinte años en España: "Perfeccionamientos en la obtención de cromatos alcalinos"; caracterizándose por lo siguiente:
270. 1º.-Perfeccionamientos en la obtención de cromatos alcalinos, con arreglo a los cuales puede extraerse por lixiviación sencilla en agua, mediante calentamiento en seco, a temperatura elevada y en presencia de un oxidante (por ejemplo aire), una mezcla que contenga un compuesto cromífero (por ejemplo mineral de cromo), una sal alcalina o un álcali, y un cuerpo que permita evitar el fritado de la mezcla, como por ejemplo la cal o un cuerpo que contenga cal, caracterizándose además porque se añade el porcentaje en sílice de una mezcla semejante en función del valor de la relación $\frac{Al_2O_3}{CaO}$ en la mezcla - por ejemplo mediante
275. una adición de sílice CaO de un compuesto silíceo - a un valor por el cual el efecto nocivo de la alúmina contenida en la mezcla, sobre el rendimiento en cromo, se disminuye o casi se anula, estando ajustado este porcentaje de sílice a un valor tanto más elevado cuanto que la relación $\frac{Al_2O_3}{CaO}$ posee un
280. valor mayor hasta un valor máximo $\frac{CaO}{CaO}$
285. $\frac{Al_2O_3}{CaO}$
290. $\frac{Al_2O_3}{CaO}$

161875



1943

de $\frac{Al_2O_3}{CaO} = \frac{1}{3}$ y tanto más débil si la relación $\frac{Al_2O_3}{CaO}$ pesa valor más elevado por encima $\frac{Al_2O_3}{CaO}$

de $\frac{Al_2O_3}{CaO} = \frac{1}{3}$.

2º.- Perfeccionamientos con arreglo a la reivindicación

295. 1ª, caracterizados porque se añade el porcentaje en sílice bien añadiendo sílice o aumentando el valor de la relación

$\frac{Al_2O_3}{CaO}$

3º.- Perfeccionamientos con arreglo a las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque se establece el porcentaje

300. de cal de la mezcla al valor que dá el mejor acceso de los cuerpos oxidantes, después de lo cual se ajusta el porcentaje de sílice partiendo del porcentaje de cal así establecido.

"Perfeccionamientos en la obtención de cromatos alcalinos"; tal y como queda substancialmente descrito en

305. la presente memoria, que consta de diez hojas escritas por una sola cara.

Madrid 8 de junio de 1943.

SOCIÉTÉ D'ELECTROCHIMIE

D'ELECTROMETALLURGIE ET DES

ACIERIES ELECTRIQUES D'UGINE.

Por Poder de J. GÓMEZ ACEBO