

372235

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>G-01</u> _____
SUBCLASE <u>N</u> _____

PATENTE DE INVENCION

Dossier 158

*Memoria Descriptiva*  
*sobre:*



Procedimiento continuo de análisis amperométrico.

-----

*Solicitante:* FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN ET  
MOULHOUSE, entidad francesa, residente en  
B.P. 18, (Haut-Rhin), 68 - Thann, Francia.

-----

El invento se refiere a un método amperométrico que permite la determinación en continuo de la concentración de titanio titanoso y de hierro férrico en las soluciones de minerales titaníferos en el curso de la fabricación del dióxido de

5.



titanio siguiendo los procedimientos por vía húmeda.

Las soluciones obtenidas por la puesta en solución de los diferentes minerales titaníferos contienen, según los minerales utilizados y los procedimientos de fabricación empleados, proporciones mas o menos importantes ya sea de hierro férrico ya de titanio titanoso. Así por ejemplo las soluciones preparadas a partir de ilmenita contienen proporciones importantes de hierro férrico, en tanto que los minerales contienen cantidades apreciables de hierro metálico y de titanio titanoso tales como las escorias conducen a soluciones en que una parte del titanio se encuentra en estado titanoso.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Una de las operaciones industriales que se efectúa en este caso consiste en llevar estas soluciones a un grado de óxido-reducción tal que no subsistan iones férricos en solución y que una pequeña parte del titanio se halle en estado titanoso, a una concentración determinada. Sabido es, en efecto, que si el hierro permanece en estado férrico ello es perjudicial para la calidad del pigmento final obtenido. Para remediar este inconveniente se mantiene pues en solución una cierta concentración en iones titanosos a fin de prevenir una oxidación eventual de los iones ferrosos en férricos. Esta concentración en iones titanosos necesaria debe ser justamente suficiente, puesto que el titanio bajo esta forma no es hidrolizable y representa por tanto una pérdida; la calidad y el rendimiento de la fabricación del dióxido de titanio se hallan por tanto re-



26 OCT. 1969

lacionadas directamente con el control de este factor.

5. Para llevar las soluciones al grado de óxido-reducción definido anteriormente se puede, a partir de soluciones que contengan iones férricos, reducirlas bien sea eléctricamente o químicamente por elementos reductores tales como el hierro o el cinc metálicos, el dióxido de azufre en presencia de carbón activado, etc. (Jelks BARKSDALE "TITANIUM, its occurrence, chemistry and technology" 2ª Ed. 1966 - The Ronald Press Co N.Y. pág. 246 - 247) o a partir de soluciones que contengan un exceso de iones titanosos, oxidarlas por soluciones contentivas de iones férricos, soluciones procedentes de ataques de ilmenita por ejemplo. En cualquier caso, un conocimiento preciso de las concentraciones ya sea de titanio titanoso, o de hierro férrico, presentes en las soluciones en cada instante, es necesario para la buena marcha del proceso industrial.
- 10.
- 15.

20. El presente invento responde a este imperativo, reemplaza ventajosamente los métodos de control basados en dosificaciones químicas, orígenes de errores y no adaptados por su duración de ejecución a las exigencias de la fabricación y permite el registro de la proporción de titanio titanoso o de hierro férrico y sobre todo la regulación automática de la proporción de titanio titanoso.
- 25.

30. Conocida es ya la forma de utilizar un método potenciométrico de determinación en continuo de la proporción en titanio de tales soluciones con vistas a la regulación automática del único proceso



de reducción. La medida del potencial de óxido-reducción de estas soluciones está unida a la concentración de los iones  $Fe^{3+}$  o  $Ti^{3+}$  en solución por una curva no lineal lo cual no permite efectuar con precisión determinaciones sobre concentraciones elevadas. Por otra parte, la medida se efectúa con ayuda de un electrodo de platina y de un electrodo de referencia, que exigen por tanto cierta vigilancia, o bien de dos electrodos de platinas separadas por un diafragma, lo cual como es sabido está sujeto a riesgos de contaminaciones y taponamientos eventuales.

5.

10.

El presente invento tiene por objeto un procedimiento de medida en continuo de la concentración en titanio titanoso o en hierro férrico de las soluciones de minerales titaníferos que no presenta estos inconvenientes y que se caracteriza por el hecho de que consiste en una medida, en régimen de difusión estacionaria, de la intensidad de la corriente que atraviesa dos electrodos inatacables sumergidos en la solución y entre los cuales se aplica o no una tensión continua.

15.

20.

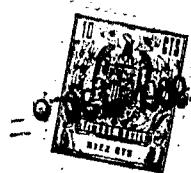
Los electrodos pueden ser de platina o de cualquier sustancia conveniente. El régimen de difusión estacionaria se realiza bien sea por agitación de la solución ó de los electrodos, o bien colocando los electrodos en un tubo recorrido por la solución a un volumen constante. La diferencia de potencial continuo aplicada entre los electrodos de platina es de algunas decenas de milivoltios.

25.

6 OCT. 1950



- según el invento es que la magnitud eléctrica medida, a saber, la intensidad, es linealmente proporcional a las concentraciones de los iones titanosos o de los iones férricos en solución, lo cual aumenta considerablemente la precisión y el radio de acción de medida .
- 5.
- Los factores de proporcionalidad entre la intensidad de corriente medidos y las concentraciones de los iones titanosos y férricos se determinan por análisis químico de las soluciones.
- 10.
- Las magnitudes medidas pueden registrarse y ser utilizadas para el control manual de los procesos de fabricación o servir directamente para una regulación automática de estos procesos.
- 15.
- Se ha comprobado que manteniendo la tensión en los bornes de los electrodos mas de cuatro minutos, la intensidad medida comienza a decrecer regularmente. Esta disminución proviene del hecho de que los electrodos se polarizan. Para suprimir esta polarización, se utiliza el dispositivo siguiente: cada treinta segundos los electrodos son aislados del circuito de medida y se conecta a los bornes de estos electrodos una tensión alterna de algunos voltios (5 a 10) durante algunos segundos, tensión que tiene por efecto limpiar la superficie de los electrodos y restituirlos a su estado inicial. Esta conmutación se efectúa con ayuda de un programador.
- 20.
- 25.
- Este dispositivo de despolarización automática de los electrodos permite efectuar las medidas en condiciones perfectamente reproducibles
- 30.



sin precisar vigilancia particular de los electrodos al menos durante un período de un mes.

Los ejemplos que siguen son citados a título ilustrativo y no limitativo para facilitar la inteligencia del invento.

5.

EJEMPLO 1 -

Se reduce una solución que contiene 20 g/l de hierro férrico por paso sobre hierro metálico hasta obtener una proporción en titanio titanoso de 2,5 g/l. La instalación industrial se halla esquematizada en la fig. 1.

10.

La solución susceptible de reducción se coloca en un recipiente 1.

Se establece una circulación por medio de una bomba entre el recipiente 1 y la torre 2 en la cual se encuentran apilados paquetes de hierro metálico.

15.

Los electrodos 3 se colocan en el conducto de alimentación 4 de la torre y se sigue así sobre un galvanómetro 5 registrador la concentración de hierro férrico o de titanio titanoso en el curso de la operación. La curva registrada se halla representada en la fig. 2. La intensidad de la corriente disminuye al mismo tiempo que la concentración de hierro férrico; se anula cuando no existe ya hierro férrico en solución y después aumenta de nuevo con la concentración de titanio titanoso.

20.

25.

La reducción se interrumpe cuando la intensidad alcanza el valor correspondiente al punto de consigna.

30.



5. Además de una determinación precisa del fin de una operación de reducción, el método permite revelar inmediatamente cualquier mal funcionamiento de la operación (pasivación del hierro metálico como consecuencia de depósitos de barros por ejemplo).

EJEMPLO 2 -

10. Una solución que contiene una proporción variable de 3 a 10 g/l de titanio titanoso es oxidada en continuo por una solución que contiene 20 g/l de hierro férrico, para obtener finalmente una solución que contiene exactamente 2,5 g/l de titanio titanoso.

15. La operación se efectúa industrialmente de la forma siguiente (figura 3). La solución a oxidar es bombeada en continuo a partir de un depósito 6 hacia una cubeta de recepción 7, los electrodos de medida 8 son colocados en el conducto intermedio 11 y accionan una válvula 9 de apertura proporcional que entrega a este conducto, por delante de los electrodos, la cantidad necesaria de una solución de 20 g/l de hierro férrico contenida en un recipiente 10 para obtener finalmente una solución que posee una proporción de 2,5 g/l de titanio titanoso.

N O T A

25. Describida 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 alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
- 30.



5. corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia nº PV. 173.054 de 8 de noviembre de 1968 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: PROCEDIMIENTO CONTINUO DE ANALISIS AMPEROMETRICO; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª - Procedimiento continuo de análisis amperométrico, para la medida en continuo de la concentración en titanio titanoso o en hierro férrico de las soluciones de minerales titaníferos, caracterizado porque se efectúa una medida, en régimen de difusión estacionaria, de la intensidad de la corriente que atraviesa dos electrodos inatacables que se sumergen en la solución susceptible de examen y entre los cuales se aplica o no una tensión continua.

15. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los electrodos son de platino.

20. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la tensión continua aplicada a los electrodos es de algunas decenas de milivoltios.

25. 4ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el régimen de difusión estacionaria se realiza colocando los electrodos en un conducto recorrido por la solución a un volumen constante.

30. 5ª - Procedimiento según la reivindicación



ción 1, caracterizado porque los electrodos son limpiados regularmente a intervalo de tiempo constante por la aplicación de una tensión alterna de algunos voltios durante algunos segundos.

5.

6ª - Procedimiento continuo de análisis amperométrico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

10.

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

6 OCT. 1969

FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN ET  
MOUTHOUSE,

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
Firmado: F. Hernández Ruiz

FIG 1

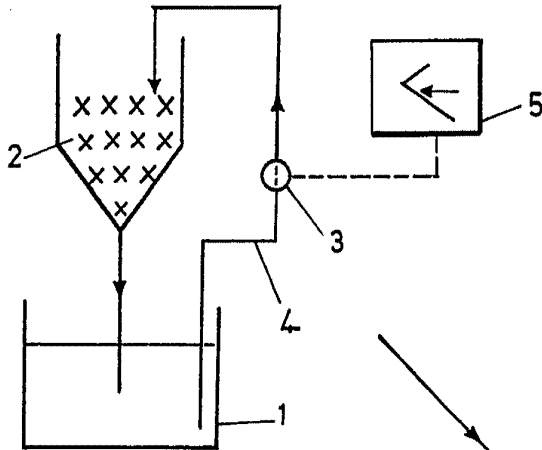


FIG. 2

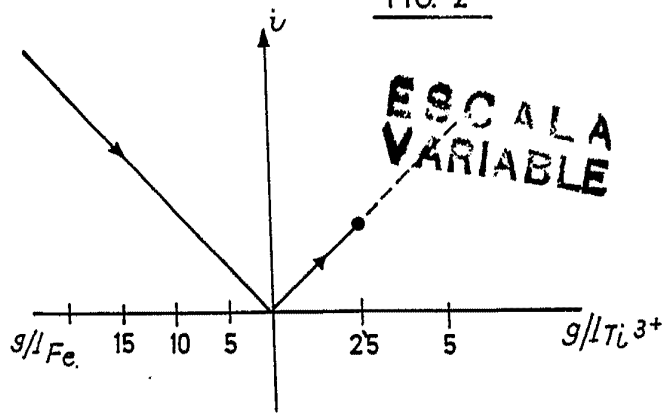
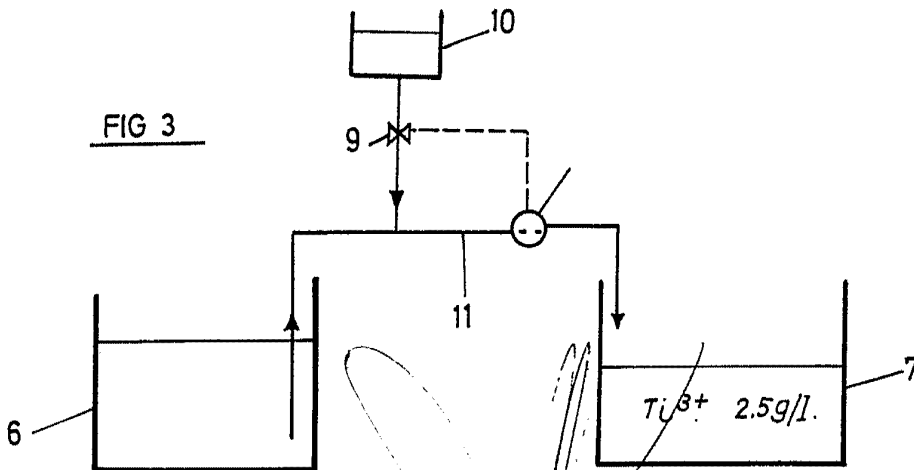


FIG 3



ESCALA VARIABLE .

6 OCT. 1969

GÓMEZ-ACEBO Y MODEY  
s. o. Firmador: F. Hernández Ruiz