



PATENTE DE INVENCION

BR 1614

415752

415752

F. e. 29-4-75  
Int. Cl.º: C10C, C01G

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE CENIZAS VOLANTES  
PROCEDENTES DE PRODUCTOS PETROLIFEROS O BITUMINO  
SOS PARA RECUPERAR EL OXIDO DE VANADIO

-----

*Solicitante:* SOCIETE FRANCAISE D'ELECTROMETALLURGIE, entidad  
francesa, residente en 10, rue du Général Foy,  
PARIS, Francia.

-----

La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de las cenizas volantes procedentes de productos bituminosos o petrolíferos, teniendo como finalidad este tratamiento solubilizar el vanadio que contienen en forma de vanadato.

5.



Estas cenizas contienen de un 20 a un 70 % de carbono libre, estando formado el resto de materia mineral compuesta principalmente de sílice y alúmina. Las mismas contienen hasta un 15 % de  $V_2O_5$ .

5. La materia prima para la cual el procedimiento de la invención ha sido puesto a punto está constituida por las cenizas volantes procedentes de la combustión de coque preparado a partir de esquistos bituminosos y cuyo análisis tipo es el siguiente: 2 % de  $V_2O_5$ , 20 % de  $SiO_2$ , 10 % de  $Al_2O_3$ , 4 % de  $Fe_2O_3$ , 3 % de  $CaO$ , 1 % de  $TiO_2$ , 1 a 2 % de  $MgO + Na_2O + K_2O$ , siendo el resto esencialmente carbono libre; pero el procedimiento se aplica a cualesquiera tipo de cenizas volantes que procedan de la combustión de petróleos o de coques de petróleo vanadíferos para los cuales los procedimientos habituales no resultan convenientes.
- 10.
- 15.

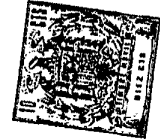
El procedimiento mas habitual para recuperar el vanadio de los minerales consiste en un ataque por ácido sulfúrico. Este tipo de tratamiento se describe por ejemplo, en la patente canadiense 770.058 pero no resulta conveniente en el tratamiento de las cenizas pobres en vanadio a causa, por una parte, del fuerte consumo de reactivo debido al ataque de los óxidos y, por otra parte, de la dificultad de separar, enseguida, el vanadio, las sales disueltas de hierro y de aluminio.

20.

La calcinación en presencia de una sal sodio es utilizable en algunos casos, pero es una operación costosa que se aplica solo a unas cenizas ricas en vanadio y cuyas condiciones de empleo son muy delicadas, ya que la temperatura de calcinación debe mantenerse dentro de unos límites muy estrechos.

25.

30.



Se hubiera podido pensar realizar el ataque con una solución de sosa cáustica, ya sea después de la calcinación en presencia por ejemplo de una sal de sodio (patente rusa 172.044), o bien sobre el mineral bruto (patente USA 1.563.06L). Esta forma de realización no es aplicable para los minerales usuales mas que si son ricos en vanadio y pobres en sílice y alúmina, ya que estas dos sustancias pasan en solución al mismo tiempo que el vanadio, y su separación ulterior es difícil. Se ha propuesto (solicitud alemana 1.767.408) hacer actuar una lechada de cal, que hace precipitar primeramente los aluminatos y silicatos de calces y después, tras la filtración, hacer cristalizar por enfriamiento un vanadato alcalino.

Dicho procedimiento es largo y costoso ya que comprende en especial varias filtraciones sucesivas. Es sobre todo poco selectivo: una parte del vanadio se pierde con los aluminatos y silicatos de calces, y el vanadato alcalino obtenido, que es muy impuro, es difícil de purificar.

Si la reacción ponderal  $V_2O_5/SiO_2$  es del orden de 0,1 en la materia prima, no se puede obtener un concentrado mas rico en vanadio que en sílice en la fracción disuelta salvo si el grado de solubilización del vanadio es mas de 10 veces mayor que el de la sílice. Toda la dificultad del tratamiento alcalino de las materias primas de este tipo proviene de la necesidad de obtener simultáneamente un grado muy elevado de solubilización del vanadio y un bajísimo grado de solubilización de la sílice.

La presente invención tiene como punto de partida la comprobación, inesperada para el experto, que durante el



ataque de las cenizas volantes por una solución de sosa que contiene de 1 a 5 moles  $\text{Na}_2\text{O}$ /litro el vanadio pasa en solución mucho más fácilmente que la sílice, la alúmina y las demás impurezas, y de modo prácticamente selectivo.

5. Así pues, cuando unas cenizas volantes que contienen:  $\text{V}_2\text{O}_5$  2 % -  $\text{SiO}_2$  18 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10 % -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4 % - C 60 % son atacadas por una solución de NaOH 2,5 N a  $90^\circ\text{C}$ , se comprueba después de 6 horas de ataque que el 85 % del vanadio y solo el 7 % de silicio han sido solubilizados, mientras que el ataque de minerales de tipo clásico de porcentajes de solubilización del mismo orden de magnitud para V y Si.

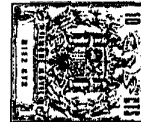
10. Para tratar de explicar este comportamiento sorprendente, se han efectuado exámenes con el microscópico electrónico: han mostrado que las partículas de cenizas, que se presentan bajo la forma de bolas huecas o macizas de 10 micrones de diámetro aproximadamente, de aspecto vítreo, tienen después del ataque a la sosa, un aspecto grabado sin variación notable de forma y dimensión. Se puede suponer, a título de hipótesis no limitativa, que el vanadio se encuentra no ya dispersado en el interior de las partículas en toda la masa vitrificada, sino reunido en sitios privilegiados mas accesibles.

15. El procedimiento según la invención consiste en combinar un ataque de las cenizas por una solución acuosa de sosa en condiciones determinadas de concentración, temperatura y tiempo con una adición de cal, a razón de 6 a 40 % del peso de sílice contenido en las cenizas, o sea una cantidad bastante insuficiente para neutralizar la totalidad de ésta.

20. Las condiciones industriales óptimas no son forzo-

25.

30.



- samente las que conducen a la relación  $V_2O_5/SiO_2$  mas elevada en la fase disuelta, ya que se debe tener en cuenta además el consumo de sosa y sobre todo el rendimiento absoluto de solubilización del vanadio que son elementos muy importantes del precio de coste del concentrado de vanadio. Sin embargo se ha establecido que a las concentraciones superiores a 5 moles de  $Na_2O$  por litro las suspensiones permanecen exageradamente espesas y son de una puesta en práctica difícil y a las concentraciones mas pequeñas que 1 mol por litro de solubilización del vanadio es imperfecta incluso después de tiempos considerables. Puede resultar ventajoso operar con concentraciones de 3 a 5 moles  $Na_2O$  por litro y mediante la técnica del empaste, es decir con una relación sólido-líquido elevada que da una suspensión de consistencia pastosa. Se realiza así una economía de sosa interesante cuando esta materia es cara. Sin embargo, es preferible operar en fase líquida y con concentraciones de 1 a 2 moles  $Na_2O$  por litro. La puesta en práctica es así mas facil. Concentraciones mas elevadas que 2 moles por litro traen consigo una solubilización mas importante de la sílice sin que la ganancia sobre el vanadio sea comparable. Se utiliza la mayor relación sílice/líquido compatible con la cantidad de sosa necesaria y que permite tener una mezcla fluida a pesar de la presencia eventual de una gran cantidad de materia carbonada que absorbe mucho agua. Un tratamiento previo tal como calcinación economizada, flotación, puede por lo demás ser hecho para eliminar el carbono residual sin constituir un obstáculo a la puesta en práctica del procedimiento según la invención.
5. del precio de coste del concentrado de vanadio. Sin embargo se ha establecido que a las concentraciones superiores a 5 moles de  $Na_2O$  por litro las suspensiones permanecen exageradamente espesas y son de una puesta en práctica difícil y a las concentraciones mas pequeñas que 1 mol por litro de
10. solubilización del vanadio es imperfecta incluso después de tiempos considerables. Puede resultar ventajoso operar con concentraciones de 3 a 5 moles  $Na_2O$  por litro y mediante la técnica del empaste, es decir con una relación sólido-líquido elevada que da una suspensión de consistencia pastosa. Se realiza así una economía de sosa interesante cuando esta materia es cara. Sin embargo, es preferible operar en fase líquida y con concentraciones de 1 a 2 moles  $Na_2O$  por litro. La puesta en práctica es así mas facil. Concentraciones mas elevadas que 2 moles por litro traen consigo una
15. solubilización mas importante de la sílice sin que la ganancia sobre el vanadio sea comparable. Se utiliza la mayor relación sílice/líquido compatible con la cantidad de sosa necesaria y que permite tener una mezcla fluida a pesar de la presencia eventual de una gran cantidad de materia carbonada que absorbe mucho agua. Un tratamiento previo tal como calcinación economizada, flotación, puede por lo demás ser hecho para eliminar el carbono residual sin constituir un obstáculo a la puesta en práctica del procedimiento según la invención.
20. solubilización mas importante de la sílice sin que la ganancia sobre el vanadio sea comparable. Se utiliza la mayor relación sílice/líquido compatible con la cantidad de sosa necesaria y que permite tener una mezcla fluida a pesar de la presencia eventual de una gran cantidad de materia carbonada que absorbe mucho agua. Un tratamiento previo tal como calcinación economizada, flotación, puede por lo demás ser hecho para eliminar el carbono residual sin constituir un obstáculo a la puesta en práctica del procedimiento según la invención.
25. solubilización mas importante de la sílice sin que la ganancia sobre el vanadio sea comparable. Se utiliza la mayor relación sílice/líquido compatible con la cantidad de sosa necesaria y que permite tener una mezcla fluida a pesar de la presencia eventual de una gran cantidad de materia carbonada que absorbe mucho agua. Un tratamiento previo tal como calcinación economizada, flotación, puede por lo demás ser hecho para eliminar el carbono residual sin constituir un obstáculo a la puesta en práctica del procedimiento según la invención.
30. La cantidad total de  $Na_2O$  necesaria es habitualmen



- te de 25 a 40 kg por 100 kg de materia mineral contenida en las cenizas (20 a 30 kg por empaste). La temperatura de ataque debe ser superior a 50°C, y, preferentemente, entre 80°C y la ebullición. A temperaturas inferiores el ataque es muy limitado y prácticamente nulo a la temperatura ambiente.
- 5.

El ataque, en las condiciones indicadas, dura de 4 a 8 horas, puede ser más rápido con soluciones muy concentradas; después de 8 horas no se disuelve prácticamente ya  $V_2O_5$ .

10. La adición de cal al caldo de ataque tiene por efecto reducir mucho la solubilización de la sílice y de la alúmina, como consecuencia de la formación de silicato y de ciclico-aluminato de calcio insoluble; pero era lógico pensar que se formara simultáneamente vanadato de calcio insoluble lo que disminuiría considerablemente el rendimiento de solubilización, del vanadio. Esto es efectivamente lo que se produce cuando la adición de cales se hace sin las precauciones especiales expuestas más tarde.
- 15.

- Se ha estudiado la influencia de adición de cantidades crecientes de cal añadida en la solución de sosa al principio del ataque. La tabla I muestra como evoluciona el grado de solubilidad del vanadio y del silicio y el consumo de sosa en función de la concentración en cal expresada en CaO, en un ejemplo que corresponde a las cenizas utilizadas en el ejemplo descrito más tarde.
- 20.

- La última columna de la tabla indica la relación ponderal  $V_2O_5/SiO_2$  en la solución después del ataque (recordemos que esta relación es de 0,1 en la materia prima).
- 25.

7  
415752

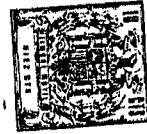


TABLA I

Cantidad de cal CaO expresada en kg/t de sílice - contenida en las cenizas, añadida totalmente al principio del ataque.	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solubilizado en % del V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de las cenizas.	SiO <sub>2</sub> solubilizado en % del SiO <sub>2</sub> de las cenizas	Consumo kg Na <sub>2</sub> O/t.	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> solubilizados
0	84	7,5	54	1,2
60	82	5,3	43	1,7
130	82	4,0	40	2,3
180	80	4,2	39	2,1
230	80	3,7	38	2,3
310	80	2,6	37	3,7
380	77	1,0	37	8,3
460	72	1,3	35	6,1
620	65	1,2	35	5,7

Se comprueba que los resultados son mejorados muy netamente por adición de cantidades de cal superiores a 60 kg por 1.000 kg de sílice.

La cantidad de vanadio solubilizada disminuye mucho menos deprisa que la cantidad de silicio solubilizada cuando se aumenta progresivamente la cantidad de cal hasta 400 kg aproximadamente para 100 kg de sílice. Por encima de esta dosis, la insolubilización del vanadio resulta rápida.

Se comprueba que estos valores son de lejos inferiores a los que son necesarios para formar un silicato de cal con toda la sílice, por ejemplo el silicato CaSiO<sub>3</sub>, que exige 930 kg de cal para 1.000 kg de sílice.



5. La eficacia máxima económica de una adición de cal a la solución de ataque se sitúa en las inmediaciones de 300 kg de CaO por tonelada de sílice, tanto a causa de la economía de sosa que de ello resulta como del grado de solubilización del vanadio alcanzado. Preferentemente la cantidad de óxido de calcio está comprendida entre el 6 y el 40 % del peso de sílice contenido en las cenizas.

10. Desgraciadamente no se trata de la cantidad que corresponde a la relación máxima  $V_2O_5/SiO_2$  en la solución. Esta se sitúa hacia 8,3 para una cantidad de cal de 380 kg/tonelada de sílice, pero la pérdida en vanadio puede ser en tonces juzgada excesiva.

15. Estudiando la cinética de los fenómenos de precipitación del vanadio y del silicio por la cal, en una solución obtenida por ataque con una solución de sosa sin cal, se ha puesto en evidencia de forma inesperada que el equilibrio de precipitación del silicato era más rápidamente alcanzado que el del vanadato.

20. Las curvas de la figura 1 muestran como se efectúa la precipitación en función del tiempo en dicha solución contentiva de: V 1.000 mg/l (A), Si 650 mg/l (B):

a) en presencia de la cantidad estequiométrica de cal con respecto a los silicato y vanadato de sodio (curvas con trazo continuo);

25. b) en presencia de una cantidad doble (curvas con línea de trazos).

30. La precipitación de los silicatos de calcio se produce muy rápidamente desde el comienzo de la adición de cal, mientras que la precipitación del vanadato no comienza mas que después de un tiempo de inducción importan



te del orden de 30 a 60 mm en el primer caso y de 15 mm aproximadamente en el segundo.

5. El conocimiento del mecanismo cinético de precipitación por la cal ha permitido modificar el procedimiento de adición de este reactivo de modo a obtener una relación  $V_2O_5/SiO_2$  elevada en la solución sin aumentar las pérdidas en vanadio.

10. Esta modificación consiste en hacer la adición de cal no ya en una vez en la solución de sosa al comienzo del ataque, sino o bien progresivamente en la mezcla durante el ataque o bien, preferentemente, en una sola vez hacia el final del ataque, de 15 a 30 mm antes de la filtración de la mezcla. Esta última forma de operar es por lo demás mas simple de poner en práctica en una instalación de tratamiento continuo. La tabla II siguiente muestra los resultados que se obtienen añadiendo diversas cargas de cal en la suspensión después de 5 h 30 mn de ataque y deteniendo la operación 30 mn más tarde.

15. TABLA II

20.

Cal añadida 30 mn antes de la filtración en kg para una tonelada de sílice contenida en las cenizas	$V_2O_5$ solubilizado en % del $V_2O_5$ de las cenizas	$SiO_2$ solubilizado en % del $SiO_2$ de las cenizas	Consumo de sosa kg $Na_2O/t.$	$\frac{V_2O_5}{SiO_2}$ solubilizados
0	84	7,5	54	1,2
230	82	0,9	42	9,8
380	66	0,7	40	10,3
550	62	0,5	40	13,5

415752



5. Se observa que, en estas condiciones, la adición de 230 kg de cal por tonelada de sílice no ha descendido mas que en un 2 % el grado de solubilización del vanadio, pero ha disminuido en un 80 % el de la sílice. La relación ponderal  $V_2O_5/SiO_2$  en la solución es próxima de 10. El consumo de sosa corresponde a 42 kg por tonelada de ceniza tratada.

10. Cantidades superiores de cal conducen a un ligero aumento de la relación  $V_2O_5/SiO_2$  en la solución, pero disminuyen demasiado el grado de extracción del óxido de vanadio para ser económicamente interesantes en las condiciones actuales. Preferentemente la cantidad de cal es del 20 al 25 % del peso de sílice contenido en las cenizas.

15. Es por tanto posible comenzar el ataque por una solución de sosa sola, y después, tras la filtración, tratar la fase líquida por la cal, para precipitar la mayor parte de la sílice, sin insolubilizar una proporción importante del vanadio. A continuación se separa el silicato de calcio por filtración, se precipita entonces en vanadato de calcio por acción prolongada de la cal en exceso. El precipitado puede ser tratado en especial de forma clásica por el gas carbónico y el amoníaco para precipitar el vanadato de amonio.

25. Sin embargo esta manera de realización trae consigo un consumo excesivo de sosa como consecuencia de la formación de silico-aluminatos de sodio insolubles. Además, la existencia de dos filtraciones sucesivas es una complicación que se puede evitar: según un modo preferente de realización del procedimiento de la invención, se hace reaccionar la cal directamente sobre el producto de ataque a

30.



la sosa, antes de la filtración. Para ello la totalidad de la suspensión obtenida por ataque a la sosa, es tratada en caliente por una lechada de cal que contiene de 0,2 a 0,3 moles de  $\text{CaO}$  por mol de sílice contenida en la ceniza tratada. De esta manera se reemplaza parcialmente los silico-aluminatos de sodio por silico-aluminatos de calcio y se precipita, en forma de silicato de calcio, la casi totalidad del silicato de sodio. A continuación se filtra la suspensión, 20 a 30 mn después de la adición de cal mientras que el vanadato de sodio no ha tenido todavía tiempo de reacción sobre la cal.

La solución filtrada contiene otro tanto de vanadio, pero mucho más de sosa y mucho menos de sílice que la solución filtrada tras el ataque a la sosa sola, sin tratamiento a la cal.

En el procedimiento industrial de tratamiento continuo el ataque se realiza en unos reactores en serie: los primeros reciben la ceniza y la solución de sosa sola que permanecen allí bajo agitación durante 5 a 6 horas por término medio a  $80 - 90^{\circ}\text{C}$  y se vierten en el último reactor. Es en este aparato donde se añade la cal en forma de lechada de cal. La suspensión permanece allí por término medio 30 mn y después es filtrada. Antes de desechar el residuo se le lava abundantemente para desplazar la solución fuertemente retenida por el carbono.

El filtrado junto a las aguas de lavado es una solución acuosa que contiene vanadato, silicato de sodio y sosa libre. Como esta última está demasiado diluida para ser reciclada, se concentra la solución al tercio de su volumen por evaporación de agua.



5. A continuación el tratamiento de la solución para precipitar el vanadio y recuperar la sosa es continuado por unos procedimientos conocidos de por sí: se hace precipitar las sales de calcio  $V_2O_5$ ,  $4CaO$  y  $SiO_3Ca$  por adición de cal de la que se emplea un exceso para aumentar la velocidad y el rendimiento de precipitación del vanadato básico de calcio. Se tiene interés, en efecto, en no dejar aumentar demasiado la concentración en vanadio de las soluciones recicladas en el ataque. Esta precipitación dura 2 horas aproximadamente a  $90^{\circ}C$  en presencia de una cantidad de cal doble de la cantidad estequiométrica y conduce a un producto impuro que no es generalmente utilizable bajo esta forma.

10. Para aislar el óxido puro, el precipitado es entonces, de forma clásica, puesto en suspensión en una solución acuosa de bicarbonato de sodio y tratado por insuflación de gas carbónico, lo que trae consigo la precipitación de carbonato de calcio  $CO_3Ca$  y de la sílice residual. Después de la filtración, lavado y concentración del filtrado por evaporación, se hace precipitar en frío el vanadio en forma de metavanadato de amonio por insuflación de amoníaco y de gas carbónico. El precipitado es separado del filtrado que retorna al circuito de carbonación y el precipitado es disociado por el calor en amoníaco que se recicla y en óxido de vanadio.

15. A título de ejemplo, se han tratado cenizas volantes que proceden de la combustión de coque procedente del tratamiento de esquistos bituminosos cuya composición era, en peso para 1000 kg:

$SiO_2$	180
$Al_2O_3$	103`



Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37
CaO	26,3
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	19,5
TiO <sub>2</sub>	10,7
MgO + Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub>	15
Oxidos diversos	3,5
Carbono	605

Un lote de cenizas ha sido tratado según el arte anterior por ataque a la sosa sola y otro lote idéntico ha sido tratado, según la invención, por ataque a la sosa con adición de cal.

Los datos siguientes son referidos cada vez a 1000 kg de cenizas, pero quede bien entendido que se trata de tratamientos continuos.

Lote nº 1 (con referencia a la figura 2):

El ataque (1) de las cenizas (c) por un caldo que contiene 116 kg de Na<sub>2</sub>O, en solución en 1,5 m<sup>3</sup> de agua, dura por término medio 6 h a 90°C. La suspensión que sale del reactor pasa por un filtro (2) y el residuo es lavado por 2,3 m<sup>3</sup> de agua (3).

El residuo (4): 1,024 kg, contiene toda la alúmina, el carbono, el hierro, el titanio, el magnesio, el calcio y las sales alcalinas que se encontraban en las cenizas, así como 166 kg de sílice y 3,5 kg de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. El filtrado contiene en solución 62 kg de Na<sub>2</sub>O, 14 kg de SiO<sub>2</sub> y 16 kg de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Se ha solubilizado por tanto el 82 % del vanadio y el 7,8 % de la sílice.

El volumen del filtrado es a continuación llevado de 2,75 m<sup>3</sup> a 1,10 m<sup>3</sup> por evaporación (5) y después se



5. procede a la caustificación (6) por una lechada de cal (7) que contiene 40 kg de CaO en 0,23 m<sup>3</sup> de agua durante 2 h a 90°C. Por decantación (8) se separa a continuación una solución de sosa (9) y después se filtra (10) el residuo que se lava en un filtro con 0,1 m<sup>3</sup> de agua (11). El filtrado (12) junto a las aguas de lavado y a la solución de sosa decantada constituye 1,41 m<sup>3</sup> de una solución de sosa que contiene 62 kg de Na<sub>2</sub>O. Se le añaden 90 l de una solución concentrada (13) que contiene 54 kg de Na<sub>2</sub>O para reconstituir (14) el caldo de ataque. El precipitado (15) contiene en seco 16 kg de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 14 kg de SiO<sub>2</sub>, 40 kg de CaO, o sea: 22,8 % de óxido de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

15. Es entonces puesto en suspensión en una solución de 35 kg de bicarbonato de sodio en 0,15 m<sup>3</sup> de agua y después se hace burbujear en esta suspensión 35 kg de gas carbónico y se filtra. El carbonato y el silicato de calcio permanecen en el filtro, mientras que el vanadio pasa totalmente en el filtrado. Se procede a la precipitación, haciendo burbujear en la solución 4 kg de NH<sub>3</sub> y 8 kg de CO<sub>2</sub> para 10 kg de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y se filtra. El filtrado es una solución de carbonato de sodio que se recicla después de la concentración por evaporación y el residuo es vanadato de amonio puro que se disocia por el calor. El amoniaco es reciclado y se recuperan 15,2 kg de óxido de vanadio al 96 % aproximadamente de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Lote 2 (con referencia a la figura 3).

30. El ataque (1) de las cenizas (c) en los primeros reactores por una solución de 116 kg de Na<sub>2</sub>O en solución en 1,5 m<sup>3</sup> de agua dura por término medio 5 h 30 mn a 90°C y concluye en el último reactor (2) donde se introduce una



- lechada de cal (3) que contiene 40 kg de CaO en 0,23 m<sup>3</sup> de agua, la suspensión permanece allí por término medio 30 mn. Al salir pasa por un filtro (4) y el residuo es lavado por 2,3 m<sup>3</sup> de agua (5). Este residuo (6): 1.064,4 kg contiene
5. toda la alúmina, el hierro, el titanio, el carbono, el magnesio y las sales alcalinas que se encontraban en el mineral. La proporción en sílice es de 178,4 kg, en cal 66,3 kg, en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3,5 kg y la cantidad de sosa Na<sub>2</sub>O insolubilizada es de 42 kg. El filtrado contiene en solución V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 16 kg,
10. SiO<sub>2</sub>, 1,6 kg, Na<sub>2</sub>O, 74 kg.

Se ha solubilizado por tanto el 82 % del vanadio y el 0,9 % de la sílice.

- El volumen del filtrado es llevado de 2,97 m<sup>3</sup> a 1,12 m<sup>3</sup> por evaporación (7), y después se procede a la
15. caustificación (8) por una lechada de cal (9) que contiene 32 kg de CaO en 0,18 m<sup>3</sup> de agua durante 2 horas a 90°C. Por decantación (10) se separa a continuación una solución de sosa (11) y después se filtra (11) el residuo que se lava (13) sobre filtro con 0,1 m<sup>3</sup>. El filtrado junto con las
20. aguas de lavado es añadido a la solución de sosa decantada. El conjunto constituye 1,43 m<sup>3</sup> de una solución de sosa que contiene 74 kg de Na<sub>2</sub>O, se la añade 70 litros de una solución concentrada (15) que contiene 42 kg de Na<sub>2</sub>O para compensar (16) la cantidad de sosa insolubilizada en el ataque.
25. Esta solución es enviada de nuevo al primer reactor de ataque.

- El precipitado (17) contiene, en seco, 16 kg de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1,6 kg de SiO<sub>2</sub>, 32 kg de CaO, o sea 32,3 % de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Es tratado de la misma manera que para el lote 1 y se obtiene finalmente 15,6 kg de óxido de vanadio al 98 % de
- 30.



V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Se puede observar que se obtiene, a la vez, una mejora de la cantidad de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> recuperado y una mejora de su pureza.

5. Por otro lado, se han consumido 42 kg de Na<sub>2</sub>O y 72 kg de CaO contra, para el lote número 1 : 54 kg de Na<sub>2</sub>O y 40 kg de CaO.

10. Al ser el precio habitual de Na<sub>2</sub>O aproximadamente 5 veces superior al de CaO, se registra una economía apreciable en este punto.

N O T A

15. 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 alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente, presentada en Francia, bajo el número 72.20.907, de 9 de junio de 1972, 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, sobre:

20. PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE CENIZAS VOLANTES PROCEDENTES DE PRODUCTOS PETROLIFEROS O BITUMINOSOS PARA RECUPERAR EL

25. OXIDO DE VANADIO; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1ª.- Procedimiento de tratamiento de cenizas volantes procedentes de productos petrolíferos o bituminosos para recuperar el óxido de vanadio, que contienen al mismo tiempo que cantidades mas considerables de silicio, aluminio y otros metales, según el cual se realiza un ataque con

MG



5. sosa seguido de una adición de óxido de calcio que hace precipitar la sílice en forma de sal de calcio, caracterizado porque la solución de sosa contiene de 1 a 2 moles de  $\text{Na}_2\text{O}$  por litro, durando el ataque entre 4 a 8 horas a una temperatura superior a  $50^\circ\text{C}$ , y porque la cantidad de óxido de calcio que se añade a la solución de ataque está comprendida entre el 6 y el 40 % del peso de sílice contenido en las cenizas.

10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad de óxido de calcio introducida está comprendida entre el 20 y el 25 % del peso de sílice contenido en las cenizas.

15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado porque la introducción de óxido de calcio se realiza durante el intervalo de tiempo que precede de 60 minutos al final del ataque.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque la introducción de óxido de calcio se realiza entre 15 a 30 minutos antes del final del ataque.

20. 5ª.- Procedimiento de tratamiento de cenizas volantes procedentes de productos petrolíferos o bituminosos para recuperar el óxido de vanadio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

25. Esta Memoria consta de diecisiete hojas, escritas a máquina por una sola cara.

- 9 JUN. 1973

Madrid,

SOCIETE FRANCAISE D'ELECTROMETALLURGIE,

J. GOMEZ ACEDO Y MUÑOZ

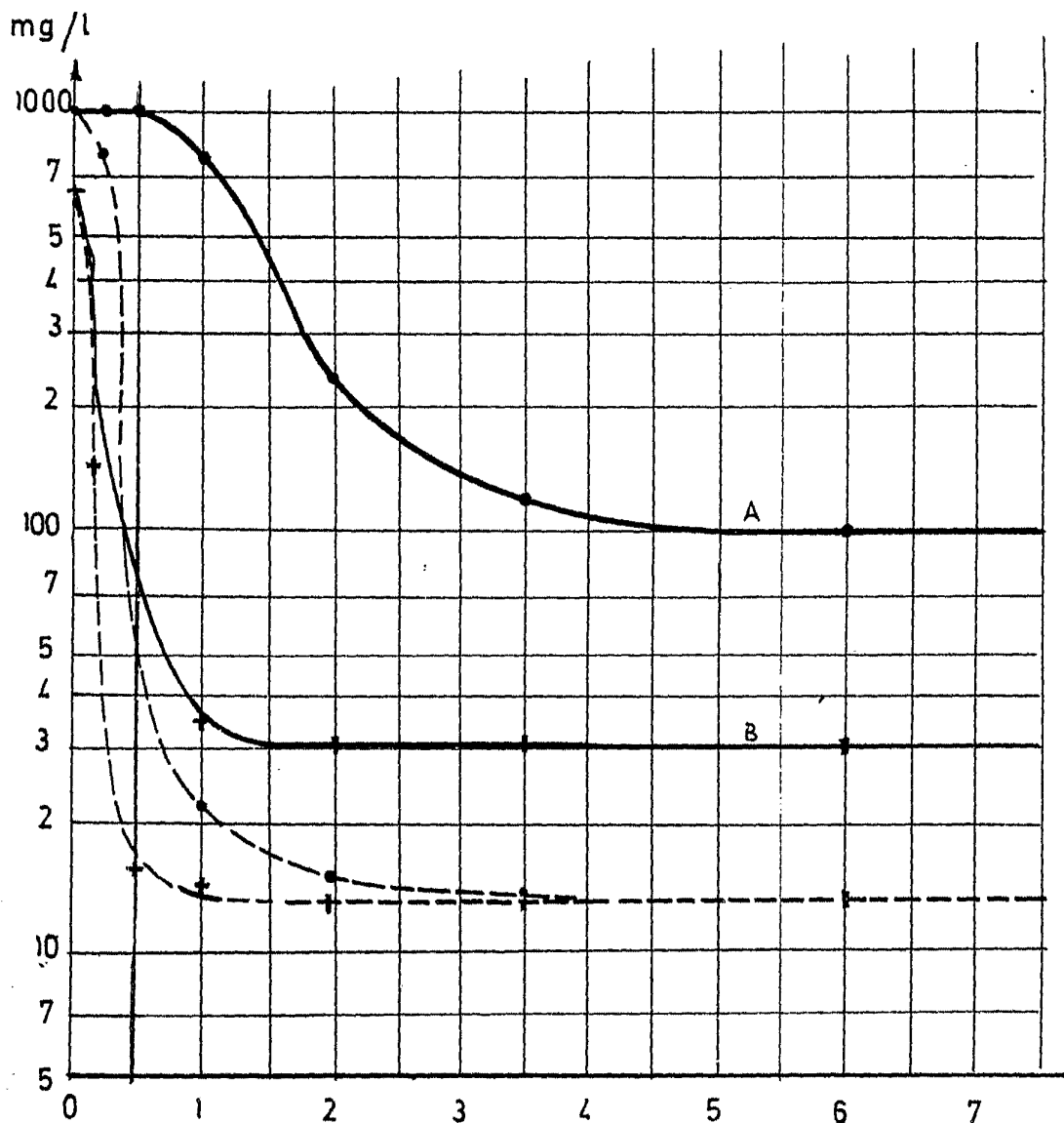
p. Firmados L. Gasta Ferañades

415752



FIG.1

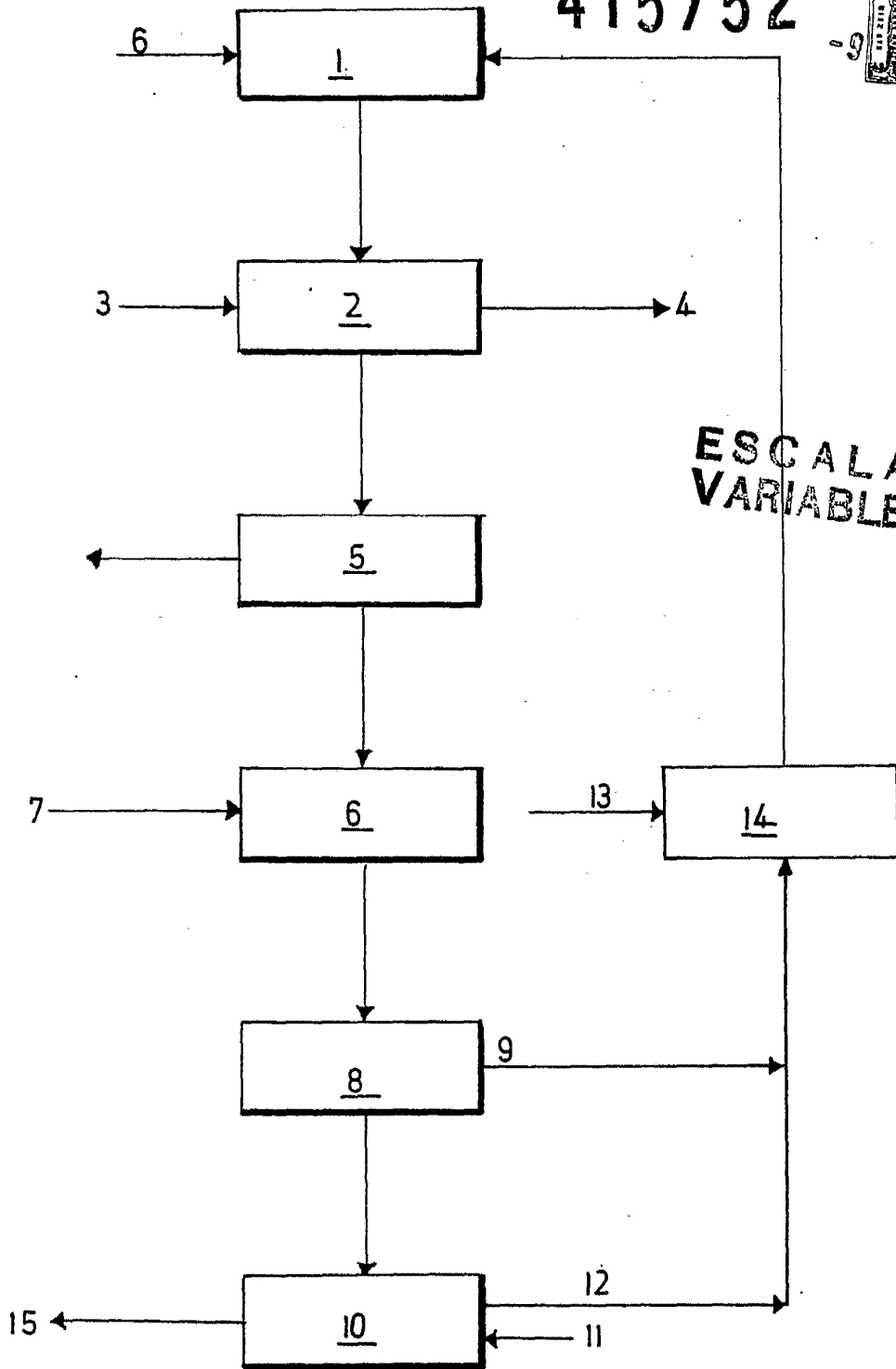
ESCALA  
VARIABLE



Madrid - 9 JUN. 1971

J. GOMEZ AGUIRRE Y CAÑA  
D. p. Firmador L. Gasto Ferrafuente

415752



ESCALA VARIABLE

- 9 JUN. 1973

Madrid

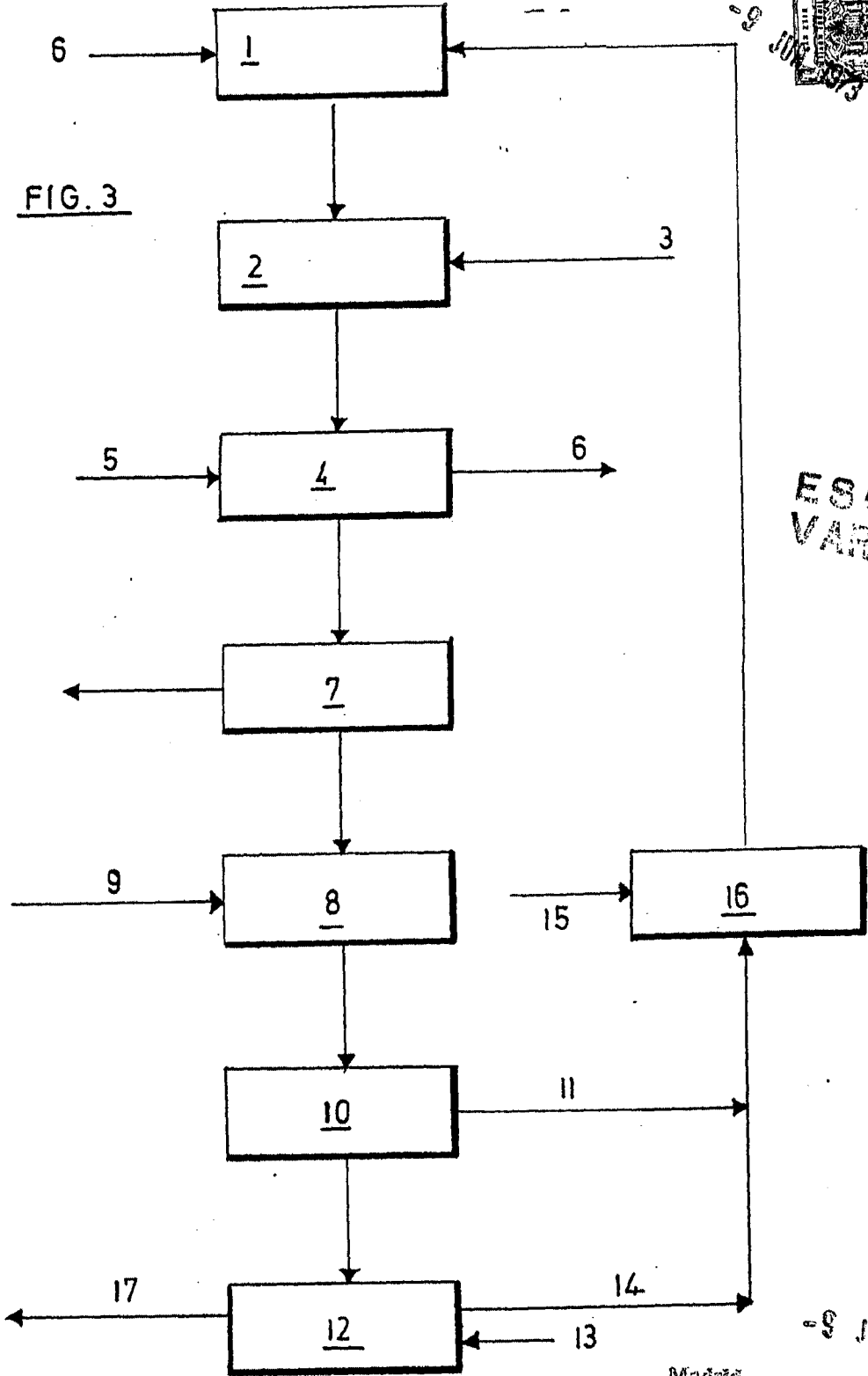
J. GOMEZ ACEBO Y MOJET

p. p. Firmado: L. Gasta Fernández

415752



FIG. 3



ESCALA VARIABLE

-9 JUN. 1973

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MORA  
p. p. Firmador L. Gaité Fernández