

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO	(10) A 1
(21)	454382	
(22)	FECHA DE PATENTE	18 DIC 1970

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 25 57 403.2	19.12.75	República Federal Alemana.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COIG 37/14	

(64) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA DESCOMPONER CROMITAS.

(71) SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)
Hans Niederprüm, Johann-Nikolaus Meussdoerffer, Hans-Georg Nieder-Vahrenholz, y Wolfgang Bockelmann.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la descomposición de cromitas mediante compuestos de alcali en presencia de oxígeno atmosférico y diluyentes, que permite transformar el contenido en cromo, especialmente de los minerales ricos en SiO_2 , en medida considerablemente mayor en cromato de alcali (VI) hidrosolubles en una escala considerablemente mayor a como es el caso con los procedimientos de descomposición convencionales.

En los procedimientos convencionales para la descomposición de cromita el mineral finamente pulverizado se calienta con sosa y/o hidróxido sódico a temperaturas de 900 a 1100°C en presencia de oxígeno atmosférico empleando diluyentes en hornos de plato o de hogar anular o en hornos tubulares giratorios para descomponerle a cromato sódico hidrosoluble.

Una cromita química, que se emplea (grado químico = cromita con alto contenido en hierro según la nomenclatura del US Bureau of Mines, véase Ullmanns Encyklopädie, 4ª edición, 1975, tomo 9, página 606), tiene, por ejemplo, la siguiente composición (Transvaal, Africa del Sur):

44,5 % Cr_2O_3 , 26,4 % FeO , 14,4 % Al_2O_3 , 10,6 % MgO , 3,5 % SiO_2 .

El contenido en ácido silícico de los minerales de la ganga es una considerable fuente de perturbaciones para la descomposición alcalina, ya que el ácido silícico consume alcali y al lixiviar la fusión se presentan dificultades o bien pérdidas en rendimiento (véase P. Diltney y I. Weise en Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, C. Hanser-Verlag München, tomo 2, 1970, página 88).

El contenido en sílice de las cromitas es una de las razones por las que el rendimiento en cromato en el proceso de descomposición convencional sólo alcanza un 75 a 85 %, es decir,

5 hasta un cuarto del cromo presente en el mineral no es descom-
puesto, sino que se queda en el residuo de la lixiviación como
así llamado "lodo residual" que puede contener aún hasta un 7 -
12 % de Cr_2O_3 . El lodo residual, que después de un tratamiento
correspondiente puede ser depositado, exige además cada vez más
interés en vista de la creciente escasez de materias primas.

10 La influenciación del grado de descomposición por
 SiO_2 no depende sólo de la ya mencionada ligadura del alcali
(que ya deja de estar disponible para la formación de cromato
alcalino), sino también de la formación preferente de silicatos
alcalinos de la ganga durante la reacción de disociación. Debido
al reducido punto de fusión del silicato sódico formado, por
ejemplo, 1088° , que ya no transcurre la descomposición en forma
tan completa, pues el oxígeno ya no puede difundirse en medida
15 suficiente en la mezcla de descomposición. Si se aumenta la can-
tidad de alcali agregada, se descomponen también otros elementos
acompañantes del mineral, especialmente el Al_2O_3 . La elaboración
de las soluciones de cromato que contienen aluminato presenta,
sin embargo, considerables dificultades, especialmente en la fil-
20 tración (véase publicación alemana DOS 2.365.271, página 4).

Por lo tanto, las cromitas químicas deben contener,
por lo tanto, sólo un 3 %, como máximo un 5 % de SiO_2 (véase
US-Stockpile-Spezifikation, W. Gocht, Handbuch der Metallmärkte,
Springer-Verlag 1974, página 89).

25 En vista de la creciente escasez de materias primas,
especialmente de cromitas químicas para la preparación de dicro-
matos, es deseable aumentar el rendimiento de los cromatos y
poder emplear minerales ricos en sílice, por ejemplo, minerales
en bruto químicos o minerales de grado metalúrgico o grado re-
30 fractario. Los minerales de grado metalúrgico pueden contener

hasta un 8 % de SiO_2 , mientras los minerales de grado refractario pueden contener hasta un 6 % de SiO_2 .

5 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la descomposición de cromitas que contienen SiO_2 y/o residuos que contienen cromo con compuestos alcalinos a temperaturas superiores a 800°C en presencia de oxígeno atmosférico y diluyentes libres de cal, y ulterior lixiviación de la mezcla con agua y/o soluciones acuosas conteniendo cromo-
10 (VI), que se caracteriza porque a la mezcla a descomponer se le agrega tanto de un compuesto de aluminio que reacciona con el alcali y como mínimo tanto alcali por encima del necesario para la formación del cromato alcalino, de manera que el SiO_2 se transforme en un silicato de alcali-aluminio de fórmula general
15 $n\text{Me}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, donde Me significa sodio o potasio y n o bien m representan números enteros o fraccionados de $0,8 \leq n \leq 1,2$ ó bien $1,3 \leq m \leq 4,3$.

Se ha descubierto que también las cromitas ricas en sílice se pueden utilizar en el proceso de descomposición convencional, sin la adición de cal o de dolomita, o bien mejorar
20 en las cromitas de grado químico el rendimiento si a la mezcla de descomposición usual se le agrega un compuesto de aluminio de fácil reacción con alcalis o mezclas de tales y adicionalmente una cantidad de sosa y/o hidróxido sódico suficiente para la formación de aluminato sódico, no molestando aquí un exceso
25 en alcali.

Sorprendentemente, el producto formado se puede lixiviar eficazmente sin que se presenten problemas de filtración.

30 Como compuestos de aluminio se pueden emplear, individualmente o en mezcla, por ejemplo, hidróxidos de aluminio, óxidos de aluminio hidratados, óxidos de aluminio aún hidrata-

bles, así llamados óxidos de aluminio activos, bauxita pobre en SiO_2 , otras materias primas que contienen aluminio que reaccionan con alcali, además el mismo aluminato sódico. La cantidad de los compuestos de aluminio a agregar depende del contenido en SiO_2 de los minerales. Por lo general se ajustará una proporción entre $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de aproximadamente 0,5:1 hasta 4:1, preferentemente, sin embargo, alrededor de 1,5:1 hasta 2,5:1. Es sorprendente que mediante el empleo adicional de compuestos de aluminio que reaccionan con alcali sea posible evitar la perturbadora influencia del SiO_2 en las cromitas, a pesar de que los minerales que se emplean o bien los residuos de lixiviación empleados como diluyentes contienen cantidades considerables de Al_2O_3 (por ejemplo, un 10-30 %).

Un procedimiento desarrollado en los años 1920, en el cual la bauxita se emplea como aditivo para la disociación de cromita, buscaba por la descomposición simultánea de la cromita y bauxita con suficiente sosa obtener simultáneamente cromato sódico así como también alúmina, véase Ullmann, tomo 5, loc, cit., página 571. El procedimiento no se pudo imponer debido a deficiencias técnicas.

En contraste, la cantidad de compuestos de aluminio agregados en el procedimiento según la presente invención es considerablemente más reducida, empleándose sólo tanto como es necesario para transformar el SiO_2 en silicato de aluminio insoluble y para la descomposición óptima de la cromita presente, sin que lleguen cantidades dignas de mención de alúmina a la lejía del cromato.

En una variante del procedimiento se hace reaccionar en una primera etapa en forma oxidante la cantidad de alcali necesaria para la descomposición del mineral con el residuo de

lixiviación como diluyente. Se forma aquí, además de cromato alcalino y alcaliferrato-(III), también, por ejemplo, aluminato sódico. En una segunda etapa se hace reaccionar esta mezcla de reacción con el mineral finamente molturado bajo las condiciones usuales. De esta manera no necesita agregársele a la mezcla de descomposición de la cromita ningún compuesto de aluminio adicional, pues del contenido de Al_2O_3 del residuo de lixiviación se prepara por el tratamiento alcalino un compuesto de aluminio activo, que liga el SiO_2 . Solamente la cantidad de alcali ha sido elevada en comparación con la composición de mezcla usual, conforme al contenido en SiO_2 del mineral.

Según esta variante del procedimiento se obtiene un mejor rendimiento en cromo, que en los procedimientos tradicionales, también cuando esta descomposición de la cromita se efectúa con un correspondiente exceso de sosa (véase ejemplo 1 b), donde, además, se presentan las desventajas ya descritas.

El residuo de lixiviación, que se emplea como diluyente, se emplea en una proporción con respecto al mineral presente de aproximadamente 1:1 hasta 3:1.

El procedimiento de la presente invención se describe con más detalle a base de los ejemplos a continuación.

Ejemplo 1 a (ejemplo comparativo al ejemplo 2)

Una cromita de grado metalúrgico conteniendo un 48,2 % de Cr_2O_3 , 8,1 % de Al_2O_3 y un 7 % de SiO_2 se descompuso "tradicionalmente" en forma oxidante con sosa como sigue:

A 100 partes de cromita, 180 partes de residuo de lixiviación secado de una descomposición previa y 15 partes de escoria se agregaron 67 partes de sosa (100 % de la teoría, calculado sobre el Cr_2O_3 en total existente en el mineral). La mezcla

se molturó finamente y se calcinó durante 2 horas a 1100°C bajo entrada de aire en el horno de mufla. La mezcla de reacción se lixivió a continuación con 400 partes de agua, con lo que se disolvió el cromato alcalino. Referido al cromo existente en total en el mineral ascendió el rendimiento a un 67 % en forma de cromato sódico. La transferencia de este ensayo de laboratorio a un grupo industrial, por ejemplo, un horno tubular giratorio, sólo es posible bajo grandes dificultades y grandes pérdidas en rendimiento, ya que se forman fases viscosas/pastosas.

10 Ejemplo 1 b (ejemplo comparativo al ejemplo 4)

30 partes de mineral fino de grado metalúrgico conteniendo un 48,2 % de Cr_2O_3 , 7,0 % de SiO_2 y 8,1 % de Al_2O_3 se descompusieron con 43,8 partes de sosa en gran exceso (217 % de la teoría) así como 54 partes de Fe_2O_3 y 4,5 partes de escoria durante 2 horas en forma oxidante a 1080°C. Después de lixiviar la mezcla se obtuvo el cromato en un rendimiento de sólo el 69,9 %, a pesar del gran exceso de sosa empleado. Otras desventajas se presentan por la formación excesiva de fases líquido/pastosas en el horno y también por el muy elevado contenido en alcali de la lejía de cromato. (un 14,5 % en forma de NaOH libre).

20 Ejemplo 2

El mineral de cromita del ejemplo 1 con un 48,2 % de Cr_2O_3 , 8,1 % de Al_2O_3 y 7 % de SiO_2 se descompuso también en forma oxidante con sosa, mezclándose esta vez, sin embargo, Al_2O_3 activo y la cantidad de sosa adicional necesaria para ligar el aluminato sódico; la adición de Al_2O_3 dependía aquí del contenido en SiO_2 existente en el mineral buscándose una proporción entre Al_2O_3 y SiO_2 de 1:2. La mezcla de reacción se componía de: 100 partes de cromita, 180 partes de residuo de lixivio-

ción secado de una descomposición previa, 15 partes de escoria, 6 partes de Al_2O_3 activo y 74 partes de sosa (110 % de la teoría). Después de calentar durante 2 horas a $1100^{\circ}C$ se lixivió la mezcla de reacción con 400 partes de agua y a continuación se filtró. Referido al cromo contenido en total en el mineral, ascendió el rendimiento a un 76,5 % en forma de cromato sódico.

La transferencia de este ensayo de laboratorio a una unidad industrial, por ejemplo, a un horno tubular giratorio se puede realizar sin problema alguno, ya que no se presenta la formación de fases viscosas/pastosas o bien éstas se saltan rápidamente.

Ejemplo 3

La cromita del ejemplo 1 ó bien 2 se volvió a descomponer en forma oxidante con sosa, agregándose esta vez, sin embargo, en lugar de Al_2O_3 activo aluminato sódico, de manera que la cantidad de sosa se redujese a la parte teóricamente necesaria para el contenido en Cr_2O_3 del mineral de cromo: 100 partes de cromita, 180 partes de residuo de lixiviación de la descomposición previa, 15 partes de escoria, 9,7 partes de $NaAlO_2$ y 67 partes de sosa (100 % de la teoría) se calcinaron durante 2 horas a $1100^{\circ}C$ en el horno de mufla bajo entrada de aire.

Después se lixivió la mezcla de reacción de nuevo con 400 partes de agua y se filtró. El rendimiento en cromo ascendió a un 75,8 %, referido al cromo existente en total en el mineral.

Ejemplo 4

El residuo de lixiviación obtenido del ejemplo 1 con un 13,1 % de Cr_2O_3 , 14,9 % de Al_2O_3 y 14,9 % de SiO_2 se descompuso con tanta sosa en exceso (217 % de la teoría, referente al

Cr₂O₃ aún existente), en forma oxidante en una primera etapa, de manera que, por una parte, estuviese presente a continuación para el mineral de cromo fresco agregado en la segunda etapa de reacción teóricamente suficiente sosa en forma de alcali para poder transformar teóricamente todo el cromo de la mezcla en cromato, por otra parte, también aún suficiente alcali para transformar el Al₂O₃ existente en el residuo de lixiviación en NaAlO₂:

70 partes de residuo de lixiviación se calcinaron con 43,8 partes de sosa en forma oxidante durante 2 horas a 1100°C, a continuación se mezcló con 30 partes de cromita (composición véase ejemplo 1) y nuevamente se descompuso durante 2 horas a 1100°C bajo entrada de agua. Después de lixiviar con 400 partes de agua se obtuvo un rendimiento de 79,7 % de cromato, referido al Cr₂O₃ presente en el mineral fino.

Ejemplo 5 (ejemplo comparativo al ejemplo 6)

Una cromita de grado químico con la siguiente composición: 45,6 % de Cr₂O₃, 14,9 % de Al₂O₃ y 5,0 % de SiO₂, se descompuso análogo al ejemplo comparativo 1 a en forma oxidante ascendiendo la temperatura a 1000°C, el tiempo de reacción a 2 horas y siendo la composición de la mezcla la siguiente:

100 partes de cromita, 180 partes de residuo de lixiviación de una descomposición previa, 15 partes de escoria y 63,6 partes de sosa (100 % de la teoría). Después de la lixiviación de la mezcla de reacción reaccionada con 400 partes de agua se obtuvo un cromato sódico en un rendimiento del 82,1 %, referido al cromo presente en total en la cromita.

Ejemplo 6

Una cromita de la composición según el ejemplo 5 se descompuso en forma oxidante esta vez con la cantidad de NaAlO_2 estequiométricamente necesaria para todo el SiO_2 presente, siendo las demás condiciones las mismas como en el ejemplo 5:

100 partes de cromita, 180 partes de residuo de lixiviación de una descomposición previa, 15 partes de escoria, 6,9 partes de NaAlO_2 y 63,6 partes de sosa (100 % de la teoría) se hicieron reaccionar, como descrito en el ejemplo 5, y a continuación se lavó con 400 partes de agua. El rendimiento en cromo ascendió aquí a un 93 %, referido al cromo presente en el mineral.

Ejemplo 7a

Un mineral crudo de grado químico, que aún no había sido procesado y que tenía la siguiente composición: 9,1 % de SiO_2 ; 21,86 % de Fe_2O_3 ; 39,12 % de Cr_2O_3 ; 16,5 % de Al_2O_3 y 12,6 % de MgO , se descompuso en forma oxidante con sosa y aditivo de Al_2O_3 a 1050°C en el horno de mufla, conteniendo la mezcla de descomposición la siguientes proporciones en peso:

100 partes de mineral fino, 15 partes de escoria, 180 partes de residuo de lixiviación secado de una descomposición previa, 7,7 partes de Al_2O_3 activo, 79 partes de sosa.

La cantidad de sosa se había calculado de manera que, por una parte, existiese una cantidad en sosa en un 30 % teóricamente en exceso para la descomposición del Cr_2O_3 contenido en el mineral fino, por otra parte, adicionalmente una cantidad de sosa suficiente para la formación de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$; en el cálculo de la cantidad de Al_2O_3 activo a agregar se supuso que el Al_2O_3 contenido en el mineral fino no participaba en la forma-

ción del $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ del SiO_2 contenido en la ganga. Después de un período de descomposición de 2 horas se aisló del clínquer el cromato en un rendimiento del 95,6 %, referido al Cr_2O_3 contenido en el mineral fino.

5 Ejemplo 7b (ejemplo comparativo)

La cromita del ejemplo 7a se descompuso, por lo demás, bajo condiciones comparables sin la adición de Al_2O_3 y de la cantidad de alcali necesaria para la formación de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ en forma oxidante como sigue:

10 100 partes de mineral fino, 15 partes de escorias, 180 partes de residuo de lixiviación secado de una descomposición previa y 71 partes de sosa.

Después de 2 horas a 1050°C se pudo aislar del clínquer parcialmente cristalino el cromato, referido al Cr_2O_3 contenido en el mineral fino empleado, sólo con un rendimiento del 66,1 %. El mal rendimiento se debe a que con este elevado contenido de silicato en presencia de alcali se han formado silicatos alcalinos de fusión relativamente baja, que evitan o bien dificultan una difusión del oxígeno a las capas inferiores.

20 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.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la descomposición de cromitas, que contienen SiO_2 y/o residuos que contienen cromo con compuestos de alcali a temperaturas superiores a 800°C en presencia de oxígeno atmosférico y diluyentes libres de cal y ulterior lixiviación de la mezcla con agua y/o soluciones acuosas conteniendo cromo (VI), caracterizado porque a la mezcla a descomponer se le agrega tanto de un compuesto de aluminio que reacciona con el alcali y como mínimo tanto alcali por encima del necesario para la formación de cromato alcalino, de manera que el SiO_2 se transforme en un alcali-silicato de aluminio de fórmula general $n\text{Me}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, donde Me significa sodio y/o potasio y n o bien m representan números enteros o quebrados de $0,8 \leq n \leq 1,2$ ó bien $1,3 \leq m \leq 4,3$.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos alcalinos se emplean hidróxido sódico y/o sosa.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque además de calidades de mineral de grado químico también se emplean minerales ricos en sílice, metalúrgicos y refractarios.

4.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como compuesto de aluminio que reacciona con alcalina se emplea hidróxido de aluminio, óxidos de aluminio hidratados, óxidos de aluminio aún hidratables, así llamados óxidos de aluminio activos, aluminatos sódicos, bauxita, otras materias primas aluminosas o sus mezclas.

5.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se ajusta una proporción

entre Al_2O_3 y SiO_2 alrededor de 1:0,5 hasta 1:4, preferentemente de 1:1,5 hasta 1:2,5.

5 6.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la cantidad de alcali es aproximadamente equivalente al contenido en Cr_2O_3 del mineral y de la cantidad de Al_2O_3 agregada.

10 7.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el residuo de lixiviación necesario para la diluición se hace reaccionar en forma oxidante en una primera etapa con la cantidad de alcali en total necesaria y el producto de reacción que contiene el aluminato alcalino se hace reaccionar en una segunda etapa con el mineral de cromo a descomponer.

15 8.- Procedimiento para descomponer cromitas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 DIC. 1976
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MUDEI
Ingenieros de Minas

