

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 21	NUMERO <b>456031</b>	12 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION <b>18 FEB. 1977</b>	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 07 131.8	21.2.76	R. Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C22B	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA DESCOMPONER MINERALES DE CROMO.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES)		
Johann-Nikolaus Meussdoerffer., Hans Niederprüm., Hans-Georg Nieder-Vahrenholz., Wolfgang Bockelmann		
73 TITULAR (ES)		
8 REPRESENTANTE		
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET		

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para descomponer minerales de cromo con ayuda de compuestos alcalinos en presencia de oxígeno atmosférico y diluyentes sólidos, que permitan transformar el contenido de cromo, especialmente de los minerales ricos en óxido de magnesio y dióxido de silicio o bien minerales químicamente pobres con una elevada proporción de ganga en cantidad considerablemente superior en cromato alcalino (VI) hidrosoluble a como era el caso con los procedimientos de descomposición convencionales.

En el proceso de descomposición de cromita convencional se descompone el mineral finamente pulverizado, que además de reducidas cantidades de ganga conteniendo  $\text{SiO}_2$ , contiene esencialmente cristales mixtos isomorfos de la serie espinel de fórmula general  $(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg}) (\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_4$  en hornos de platillo o bien de hogar anular u hornos tubulares giratorios a temperaturas de  $900 - 1200^\circ\text{C}$  con sosa y/o lejía sódica en presencia de oxígeno del aire y agentes diluyentes o agentes oxidantes formando cromato hidrosoluble.

Como diluyentes inertes sirven en la mayoría de los casos óxidos de hierro (escorias) y/o residuos de lixiviación de una descomposición de mineral anterior (así llamados mineral de retorno), dependiendo las cantidades necesarias esencialmente del tipo de horno empleado (Ullmanns

Encyklopädie, III edición, volumen 5 (1954), página 572). Debido a la formación de cromato de calcio sustancialmente insoluble hoy ya no se realiza la adición hasta ahora standard de cal o dolomita, si bien estos aditivos tienen la ventaja de poder ligar los componentes ácidos del mineral, tales como, por ejemplo,  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (véase Gmelin, 8ª edición, volumen 52, parte A/1 (1962), páginas 197 y siguientes y 200 y siguientes).

Una desventaja de este procedimiento de descomposición de cromita es que, también al descomponer un mineral de cromo "de grado químico", que contiene aproximadamente un 45 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , el rendimiento en cromatos hidrosolubles asciende sólo a un 75 hasta 85 %, es decir, que hasta un cuarto del cromo presente en el mineral queda sin descomponer, y se mantiene en el residuo de la lixiviación.

Esta situación resulta aún más difícil debido a la escasez cada vez mayor en materia prima para la fabricación de dicromato, especialmente de cromitas de grado químico (grado químico = cromitas de alto grado de hierro según la nomenclatura de la US Bureau de Mines, véase Ullmanns Encyklopädie, IV edición, (1975), volumen 9, página 606), por lo que los procedimientos de descomposición mejorados son de considerable importancia.

Una cromita de grado químico generalmente empleada (de Transvaal, Africa del Sur) tiene, por ejemplo, la

siguiente composición:

44,5 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 26,4 % de  $\text{FeO}$ , 14,4 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
10,6 % de  $\text{MgO}$ , 3,5 % de  $\text{SiO}_2$ .

5 El contenido en sílice (de minerales de la ganga) es una de las razones, por las que en el proceso de descomposición de cromitas convencionales no se descompone totalmente el cromo presente en el mineral, manteniéndose en el residuo de la lixiviación como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

10 El efecto desfavorable que el  $\text{SiO}_2$  tiene sobre el grado de descomposición no sólo se atribuye al fácil enlace del alcali, ya mencionado (véase P. Diltthey y J. Weise, Winnacker-Kuchler, Chemische Technologie, C. Hanser-Verlag Munich, volumen 2 (1970) página 88), que entonces ya no está disponible para la formación de cromato alcalino, sino  
15 también en la preferente formación de silicatos alcalinos de la ganga durante la reacción de descomposición antes de atacar el reticulado del espinel extremadamente estable.

20 Sin embargo, o, debido al bajo punto de fusión del silicato sódico formado (el punto de fusión del  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  puro es de  $1088^\circ\text{C}$ ), transcurre la descomposición en forma incompleta debido a que el oxígeno ya no se puede difundir adecuadamente en la mezcla de descomposición. Si se aumenta la cantidad del alcali agregado, se co-descomponen otros elementos en el mineral, especialmente el  
25  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y la elaboración de las soluciones de cromato, que

contienen aluminato implica considerables dificultades, especialmente durante la filtración (véase publicación alemana DOS nº 2.365.271, página 4).

5 Los minerales de cromo químicos deben contener, por lo tanto, sólo un 3 hasta un máximo de un 5 % de  $\text{SiO}_2$  (véase US Stockpile Specification, W. Gocht, Handbuch der Metallmarkte, Springer-Verlag, 1974, página 89).

10 En vista de la incrementada escasez de materias primas para la fabricación de dicromato, especialmente de cromitas de grado químico, es deseable aumentar el rendimiento de cromato y, además, poder emplear también minerales ricos en  $\text{SiO}_2$  así como, por ejemplo, minerales de grado metalúrgico o grado refractario conteniendo los minerales  
15 de grado metalúrgico hasta un 8 %, los refractarios hasta un 6 % de  $\text{SiO}_2$ .

Además del contenido en  $\text{SiO}_2$ , tiene el contenido en  $\text{MgO}$  de los minerales en el reticulado espinel de las cromitas una parte esencial en el rendimiento reducido,  
20 especialmente en el rendimiento por volumen-tiempo, ya que de esta manera se afecta en forma adversa la cinética del proceso de descomposición. Por esta razón han sido, hasta ahora, frecuentemente rechazados por la industria química los minerales con un contenido relativamente alto de  $\text{MgO}$ .  
25  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (magnesiocromita) (véase Dilthey y Weise, Loc. cit.,

página 87). Sin embargo, hay minerales de grado metalúrgico especiales, que tienen, sin embargo, un alto contenido en MgO, por ejemplo, hasta un 20 %, en casos extremos hasta más de un 30 %, y, en este caso, correspondientemente menos FeO.

5

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es poner a disposición un proceso industrialmente realizable, que permita aprovechar mejor las cromitas disponibles y, en particular, las cromitas ricas en MgO y SiO<sub>2</sub> y los minerales de bajo grado (minerales con un contenido muy bajo de cromo) con una alta proporción de ganga.

10

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la descomposición de cromitas y/o residuos conteniendo cromo, que se caracteriza porque el material que contiene cromo, en caso dado en presencia de aditivos, se somete a una pre-tostación, y después se descompone con compuestos alcalinos en presencia de oxígeno y diluyentes a temperaturas superiores a unos 800°C.

15

Se ha descubierto que el rendimiento en la descomposición alcalina-oxidante a continuación de las cromitas se puede aumentar considerablemente y que, en particular, hasta es posible emplear minerales de grado metalúrgico o de grado refractario con altos contenidos en MgO y/o SiO<sub>2</sub> o minerales de cromo de bajo grado para el procedimiento químico o de descomposición, siempre que estos mine-

20

25

rales se traten inicialmente con aditivos bajo ausencia de alcali en una operación de pre-tostación realizada a temperaturas altas. Los aditivos empleados para la descomposición del reticulado espinel son  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o cualquier material del tipo que contenga o que sea capaz de formar sílice y/o óxido de aluminio. Los aditivos se agregan a los minerales o a los residuos que contienen cromo a descomponer o a las mezclas de las mismas, de manera que se establezca una proporción entre  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de alrededor 2 : 1, por ejemplo, aproximadamente 1,5 - 2 : 1. Aquí se ha de tener en consideración el  $\text{SiO}_2$  ya presente en el mineral proveniente de la ganga, de manera que en algunos casos se agregará menos  $\text{SiO}_2$  o, en casos extremos, ningún  $\text{SiO}_2$ , y en su lugar  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Solamente se ha de tener en consideración la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  ya presente en el mineral y no la cantidad en el así llamado residuo de lixiviación, donde éste está presente ampliamente en forma de aluminosilicato sódico ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ ).

En vista de la proporción entre  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deseada, el  $\text{SiO}_2$  no se deberá emplear, si es posible, en un exceso superior al que corresponda a la proporción entre  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2 : 1, si bien no perjudica un reducido exceso en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La eventual purificación de la lejía de cromato es necesaria cuando el procedimiento de descomposición a

realizar a continuación se efectúa con cantidades de alcali superiores a la estequiométrica. La purificación de los compuestos que contienen aluminio o silicio se efectúa por precipitación hidrotérmica de aluminosilicato alcalino correspondiente a la fórmula general  $n\text{Me}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , donde n o bien m representan números enteros o fraccionados de 0,8 a 1,2 o bien 1,3 a 4,3, y x indica el grado de hidratación. Me significa metales alcalinos y/o alcalinotérreos, pudiéndose presentar también éstos en mezcla o parcialmente estar además sustituidos por hidrógeno. El precipitado se efectúa por calentamiento de la solución a temperaturas superiores a  $30^\circ\text{C}$ , preferentemente superiores a  $60^\circ\text{C}$ , y preferentemente a presión normal. Los materiales, que contienen óxido de aluminio u óxido de silicio, se emplean como precipitantes en tales cantidades, de manera que en la lejía de cromato en bruto se ajuste una proporción entre  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de unos 0,8 : 1 a 5 : 1.

La operación de tostación descrita anteriormente se efectúa a temperaturas desde unos 400 hasta  $1200^\circ\text{C}$ , que corresponden a aquéllas del proceso de descomposición propiamente dicho, o bien son hasta parcialmente considerablemente inferiores.

Mediante este pretratamiento térmico es sorprendentemente posible modificar la reticulación espinel de la cromita, de manera que en la ulterior descomposición al-

calinamente oxidante, también en los minerales metalúrgicos o bien de bajo grado, se obtengan rendimientos hasta un 95 %, sin que se presenten, por ejemplo, formaciones de clinker o incrustaciones durante la operación en el

5 hornos. Respecto a la cantidad de alcali a añadir es deseable una proporción entre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  de aproximadamente 1 : 2 a 1 : 4, además, adicionalmente tanto alcali, de manera que se obtenga una proporción entre  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{SiO}_2$  alrededor de 1 : 2.

10 Es destacable que ya muy por debajo de la temperatura de fusión de la magnesiocromita (de unos  $2000^\circ\text{C}$ ) y de la cromita (aproximadamente  $1545^\circ\text{C}$ - $1730^\circ\text{C}$ ), se presenten reacciones en estado sólido, que conducen a una modificación irreversible de la estructura del mineral de cromo,

15 cuyo desarrollo de la reacción exacto aún no es conocido.

En una ulterior forma de ejecución, la mezcla de cromita pre-tostada se separa antes de la reacción de descomposición alcalina-oxidante propiamente dicha mediante métodos físicos o mecánicos, por ejemplo, por separación

20 por gravedad o flotación, en una fracción rica en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que entonces se somete a la descomposición alcalino-oxidante convencional, y una fracción producida sintéticamente, rica en ganga.

25 Esta variante del procedimiento resulta ventajosa en los casos donde una separación, inclusive las pérdi-

das en cromo, resulta más económico que el consumo de alcali en una ulterior elaboración de la mezcla de mineral de cromo previamente tostado, ya que entonces queda correspondientemente menos alcali en el lodo de cromita final en forma de aluminosilicato sódico insoluble.

5

Como componente conteniendo  $\text{SiO}_2$  se emplean en la tostación previa, por ejemplo, cuarzo finamente molturado u otros materiales con alto contenido en sílice, si bien por su elevada reactividad es ventajoso emplear sílices precipitados, incluyendo aquéllos que se obtienen en la industria por la elaboración de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (publicación alemana DOS 2.347.485).

10

Como componente  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se emplean, por ejemplo, el óxido de aluminio mismo, las bauxitas u otros materiales con alto contenido en óxido de aluminio.

15

Adicionalmente a las cromitas de distintos orígenes, se emplean también los residuos de lixiviación de los procesos de descomposición convencionales.

Como grupo para el precalentamiento se pueden emplear distintos tipos de hornos, por ejemplo, hornos tubulares giratorios, hornos de platillo rotativo, hornos de hogar anular u hornos de lecho fluidificado, o bien hornos de cuba. En este último de los casos, sin embargo, los pesos específicos de los materiales que contienen cromo y de los aditivos que contienen  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  no deberán ser muy dife-

20

25

rentes, ya que, en caso contrario, se puede presentar una separación o bien descarga de los mismos. En caso dado, se deberá efectuar aquí previamente una granulación de la mezcla a tostar.

5                    La presente invención se explica con más detalle a base de los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

1) Ejemplo comparativo

10                    Una mezcla de 100 partes de una cromita de grado metalúrgico (composición: 48,2 % de  $Cr_2O_3$ , 15,6 % de  $Fe_2O_3$ , 8,1 % de  $Al_2O_3$ , 7,0 % de  $SiO_2$ , 19,5 % de  $MgO$  y huellas de  $CaO$ ,  $TiO_2$  y vanadio), 67,2 partes de sosa (100 % referido al  $Cr_2O_3$ ), 180 partes de un residuo de lixiviación de un proceso de disociación de cromita convencional precedente, conteniendo un 13,1 % de  $Cr_2O_3$  y 15 partes de escorias, se calcina durante 2 horas a  $1080^{\circ}C$  en presencia de aire en un horno de mufla calentado eléctricamente.

15                    Después de una lixiviación de 100 partes de este material descompuesto con 500 partes de agua se obtiene  $Na_2CrO_4$  en un rendimiento del 67 %. La lejía de cromato con tenía, sin embargo, aún un 1,2 % de  $NaOH$  libre, un 0,5 % de  $Al$  y un 0,1 % de  $SiO_2$ , en cada caso referido a 100 partes de la mezcla de reacción.

20                    El residuo de la lixiviación contenía aún un 25                    15,3 % de  $Cr_2O_3$ . Una aplicación de esta reacción de des-

composición a unidades industriales, por ejemplo, hornos tubulares giratorios, solamente es posible bajo dificultades debido a que el elevado contenido en  $\text{SiO}_2$  de los silicatos alcalinos de bajo punto de fusión pueden producir una  
5 disminución del rendimiento así como incrustaciones en el horno.

2) Según el procedimiento de la presente invención, se toman 100 partes de mineral de cromo de la composición de arriba con 2,51 partes de  $\text{SiO}_2$ , obtenidas de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  
10 después de una íntima mezcla durante 2 horas a  $1080^\circ\text{C}$  en el horno de mufla eléctricamente calentado.

Después de agregar  $\text{SiO}_2$  se alcanzó en la mezcla una proporción entre  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de aproximadamente 2:1. Después de enfriar se mezcló el mineral así tratado previamente con 76 partes de sosa (11,3 %, referido al  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), 180 partes de residuo de lixiviación (13,1 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y 15 partes de escorias. 200 partes de esta mezcla se calcinaron durante 2 horas a  $1080^\circ\text{C}$  en presencia de aire en un horno de mufla calentado eléctricamente. Después de la lixiviación se obtuvieron 44,8 partes de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , lo que corresponde a un rendimiento del 81 % referido al mineral de cromo empleado. El contenido en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  del residuo de lixiviación se redujo a un 12,6 %. El exceso en sosa de un 13 %, referido al  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , era necesario para la formación de los compuestos de la composición  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , de manera que  
15  
20  
25 ningún exceso de alcali estaba presente para la reacción de descomposición.

A pesar de la cantidad relativamente grande de sosa, la lejía de cromato contenía sólo un 0,4 % de NaOH, 0,1 % de Al y 0,1 % de SiO<sub>2</sub>, referido a 100 g de mezcla de reacción.

5 Ejemplo II

1) Ejemplo comparativo

Una mezcla de 100 partes de una cromita rica en sílice (composición: 40,8 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 17,35 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11,6 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10,7 % de SiO<sub>2</sub>, 16,7 % de MgO y huellas de CaO, TiO<sub>2</sub> y vanadio), 57 partes de sosa (100 %, referido al contenido de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el mineral fino), 180 partes de residuo de lixiviación (con un 13,1 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de una descomposición de cromita convencional efectuada previamente y 15 partes de escorias se calcinaron durante 2 horas a 1080°C en el horno de mufla bajo entrada de aire. Después de lixiviar con 500 partes de agua se obtuvo Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> en un rendimiento del 75,8 %, referido al Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el mineral fino; el residuo de lixiviación contenía aún un 12,7 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La lejía de cromato contenía, referido a 100 partes de fusión, adicionalmente un 0,1 % de NaOH, 0,05 % de Al y 0,04 % de SiO<sub>2</sub>.

En vista de este alto contenido en SiO<sub>2</sub>, en el mineral no parece posible realizar la reacción de descomposición en escala comercial en hornos tubulares giratorios bajo otras condiciones comparables y obtener los rendimien-

tos indicados.

2) Según el procedimiento de la presente invención, se mezclaron 100 partes de cromita de la composición de arriba con 2,95 partes de  $\text{SiO}_2$ , obtenido de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , y se recoció durante 2 horas a  $1080^\circ\text{C}$  en el horno de mufla. Mediante la adición de  $\text{SiO}_2$  se ajustó en total una proporción entre  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  de aproximadamente 2 : 1. Después de enfriar, se mezcló el mineral así tostado previamente con 69 partes de sosa (121 %, referido al contenido en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en el mineral fino), 180 partes de residuo de lixiviación de una descomposición de cromita convencional efectuada previamente (con un 13,1 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y 15 partes de escorias y se recoció durante 2 horas a  $1080^\circ\text{C}$  en el horno de mufla bajo entrada de aire.

Después de la lixiviación se obtiene el  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  en un rendimiento del 91 %, referido al contenido en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en el mineral fino. El residuo de lixiviación contenía aún un 10,7 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

El exceso en sosa de un 21 % correspondía a aquella cantidad de alcali, que era necesaria para ajustar la proporción entre  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : 2$ , es decir, ningún exceso en la descomposición del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

La lejía de cromato obtenida contenía, a pesar de la gran cantidad de alcali utilizada, solamente un 0,1 % de  $\text{NaOH}$ , un 0,07 % de  $\text{Al}$  y un 0,1 % de  $\text{SiO}_2$ , referido a 100 g

de mezcla de reacción.

Ejemplo III

1) Ejemplo comparativo

5                   100 partes de cromita (mineral de grado bajo  
con alto contenido en ganga) con la composición 33,8 % de  
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12,1 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6,6 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14,4 % de SiO<sub>2</sub>,  
18,0 % de MgO y restos de CaO, TiO<sub>2</sub> y vanadio, 47 partes de  
sosa (100 % de la teoría, referido al contenido en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),  
10                   180 partes de residuo de lixiviación de un proceso de des-  
composición previo con un 13,1 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 15 partes de es-  
corias, se calcinaron a 1080°C bajo admisión de aire en el  
horno de mufla. Después de la lixiviación se obtiene el  
Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> en un rendimiento del 63,3 %, referido al contenido  
en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el mineral fino empleado. El residuo de lixiv-  
15                   iación contenía aún un 13,5 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2) Según la presente invención, se calcinaron 100 partes en  
peso de cromita de la composición anteriormente indicada  
con 5,64 partes de óxido de aluminio, durante 2 horas a  
1080°C en horno de mufla. Mediante adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ajus-  
20                   tó en la mezcla en total una proporción entre SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
de aproximadamente 2 : 1.

Después de enfriar se mezcló el mineral previa-  
mente tratado con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 60 partes de sosa (130,4 % de  
la teoría, referido al contenido en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el mineral fi-  
25                   no), 180 partes de residuo de lixiviación de una descomposi

ción convencional efectuada previamente (con un 13,1 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y 15 partes de escorias, y se calcinó durante 2 horas a  $1080^\circ\text{C}$  bajo entrada de aire en el horno de mufla. Después de la lixiviación se obtuvo el  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  en un rendimiento del 95 %, referido al contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en el mineral fino. El residuo de lixiviación contenía aún un 9,7 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . El exceso de sosa de un 30,4 % era necesario para ajustar una proporción de  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  de 1 : 1 : 2, es decir, ningún exceso de alcali para la descomposición del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La lejía de cromato contenía, a pesar de la gran cantidad de alcali empleada, sólo un 0,5 % de  $\text{NaOH}$  y estaba libre de aluminio.

#### Ejemplo IV

##### 1) Ejemplo comparativo

Una mezcla de 100 partes de una cromita metalúrgica (composición: 49,7 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 14,9 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 16,7 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,3 % de  $\text{SiO}_2$ , 15,9 % de  $\text{MgO}$  y restos de  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  y vanadio), 69 partes de sosa (100 % de la teoría, referido al  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contenido en el mineral fino), 180 partes de residuo de lixiviación (13,1 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) de una descomposición de cromita convencional efectuada previamente y 15 partes de escoria se calcinaron durante 2 horas a  $1080^\circ\text{C}$  bajo entrada de aire en un horno de mufla. Después de la lixiviación, se obtuvo el  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  en un rendimiento del 74,5 %, referido al contenido en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  del mineral fino

empleado. El residuo de lixiviación tenía un 14,3 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La lejía de cromato contiene aún un 0,3 % de NaOH, referido a 100 partes de mezcla de descomposición.

5 2) Según el procedimiento de la presente invención, se calcinan 100 partes de cromita de la composición anteriormente indicada con 17,4 partes de  $\text{SiO}_2$  durante 2 horas a  $1080^\circ\text{C}$  en el horno de mufla. Mediante adición de  $\text{SiO}_2$  se ajustó una proporción de  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  de 2 : 1.

10 Después de enfriar se calcinó el mineral así tratado previamente con  $\text{SiO}_2$  con 87 partes de sosa (126, 1 % de la teoría, referido al  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  empleado), 180 partes de residuo de lixiviación de una descomposición de cromita convencional efectuada previamente (con un 13,1 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y 15 partes de escorias durante 2 horas a  $1080^\circ\text{C}$  bajo entrada de aire en el horno de mufla. Después de lixiviar  
15 con agua se obtiene el  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  en un rendimiento del 94,1 % de la teoría, referido al mineral fino empleado y un residuo de lixiviación con un 10,1 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

20 El exceso en sosa de un 26,1 % sirvió también aquí sólo para ajustar una proporción de  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  de aproximadamente 1 : 1 : 2, es decir, ningún exceso para la descomposición del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

25 La lejía de cromato obtenida estaba libre de aluminio y contenía sólo aproximadamente un 0,4 % de NaOH, a pesar de la mayor cantidad de sosa empleada.

Ejemplo V

1) Ejemplo comparativo

5 Una mezcla de 100 partes de una cromita de grado  
químico con un alto contenido en  $\text{SiO}_2$  (composición: 45,0 %  
de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , el,0 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 13,7 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7,3 % de  $\text{SiO}_2$ ,  
9,6 % de  $\text{MgO}$  y restos de  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  y vanadio), 63 partes de  
sosa (100 % de la teoría, referido al  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en el mineral  
fino empleado), 180 partes de residuo de lixiviación (13,1  
10 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) de una descomposición de cromita convencional  
previamente efectuada y 15 partes de escorias, se calcina-  
ron durante 2 horas a  $1080^\circ\text{C}$  bajo entrada de aire en el  
horno de mufla. Después de lixiviar con agua se obtuvo el  
 $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  en un rendimiento del 79,3 %, referido al contenido  
en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en el mineral fino.

15 El residuo de lixiviación contenía aún un 12,8 %  
de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La lejía de cromato contenía aún 0,06 % de  $\text{NaOH}$   
y 0,06 % de  $\text{Al}$ , referido a 100 partes de mezcla de reacción  
empleada.

2) Según la presente invención, se tostaron previamente  
20 100 partes de la cromita arriba mencionada con 8,8 partes  
de  $\text{SiO}_2$  durante 2 horas a  $1080^\circ\text{C}$  en el horno de mufla.  
La adición de  $\text{SiO}_2$  dió una proporción de  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  de  
aproximadamente 2 : 1. Después de haber enfriado esta mez-  
cla, la cromita previamente tostada se mezcló con 77 par-  
25 tes de sosa (122,2 % de la cantidad teórica, calculado so-

bre el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contenido en el mineral fino), 180 partes de residuo de lixiviación de un proceso de descomposición de cromita convencional realizado previamente (conteniendo un 13,1 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y 15 partes de escorias, y se calcinó durante 2 horas a  $1080^\circ\text{C}$  en presencia de aire. Después de la lixiviación se obtuvo el  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  en un rendimiento del 88 % de la teoría, referido al  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contenido en el mineral fino y un residuo de lixiviación con un 11,3 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

El exceso de sosa de un 22,2 % correspondía a la cantidad necesaria para ajustar una proporción de  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  de aproximadamente 1 : 1 : 2. La lejía de cromato contenía, a pesar de la gran cantidad de sosa visto en términos absolutos, sólo un 0,16 % de NaOH y un 0,06 % de Al, referido a 100 partes de mezcla de reacción.

#### Ejemplo VI

100 partes de una cromita metalúrgica (48,2 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 15,6 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 7,0 % de  $\text{SiO}_2$ , 8,1 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 19,5 % de MgO) se mezclaron con 134,45 partes de sosa (200 % de la teoría, referido al  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y 195 partes de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (como diluyente) seguido de una calcinación durante 2 horas a  $1100^\circ\text{C}$ . El  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  se pudo obtener sólo en un rendimiento del 69,8 % de la teoría, calculado sobre la cantidad total de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  presente, conteniendo la lejía de cromato aún un 0,07 % de  $\text{SiO}_2$ , 14,48 % de NaOH y 0,58 % de Al.

Ejemplo VII

100 partes de una cromita metalúrgica (la misma composición como en el ejemplo VI) se mezcló con 201,7 partes de sosa (300 % de la teoría, referido al contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en el mineral fino), y 195 partes de escorias (como diluyente), y se calcinó durante 2 horas a  $1100^\circ\text{C}$ . De la cantidad de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  originalmente existente en total se obtuvo un 86,0 % en forma de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , conteniendo, sin embargo, la lejía de cromato aún un 21,68 % de NaOH libre, 0,78 % de Al, que se ha de separar adicionalmente.

Ejemplo VIII (según la presente invención)

100 partes de una cromita de grado metalúrgico (composición: 41,7 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 15,9 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 19,9 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4,1 % de  $\text{SiO}_2$  y 17,6 % de MgO, así como restos de CaO,  $\text{TiO}_2$  y compuestos de vanadio) se mezclan con 19,3 partes de  $\text{SiO}_2$ , obtenido de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  de grado comercial, seguido de una calcinación durante 2 horas a  $1000^\circ\text{C}$  bajo ausencia de alcali. La adición de más  $\text{SiO}_2$  llevó la proporción de  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  en la mezcla a aproximadamente 2 : 1.

Después de enfriar, molturar y tamizar a una granulometría de 50 u, la mezcla de mineral fino así tratada previamente se elaboró en un tablero agitador de laboratorio. Los parámetros, tales como embolsada, inclinación transversal y longitudinal, proporción de líquido-sólidos, volumen del agua en flujo transversal y similares para preparar esta mezcla en el tablero agitador se determinaron conve-

nientemente en cada caso mediante un ensayo previo.

5 Según este método se obtuvo una fracción rica en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (concentrado) y una fracción pobre en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (así llamada ganga sintética). Todo el concentrado que contiene el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  secado (79,8 partes, 45,9 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) se mezcló entonces con 51,1 partes de sosa (100 % de la teoría) y se diluyó con 117 partes de residuo de lixiviación (13,1 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) de una descomposición de cromita standard realizada previamente, así como 10 partes de escorias y se cal-  
10 cinó durante 2 horas a  $1100^\circ\text{C}$  bajo admisión de aire.

Después de lixiviar se obtuvieron 75,3 partes de cromato sódico (84,7 % de la teoría, referido al  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  existente en total en el mineral fino sin tratar y un 96,5 % referido al concentrado empleado).

15 En la especificación anterior así como en las reivindicaciones, las partes significan partes en peso, siempre que no se indique otra cosa expresamente.

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

5 1.- Procedimiento mejorado para descomponer minerales de cromo, en la descomposición de una cromita o un residuo conteniendo cromo, donde el material que contiene cromo se descompone con un compuesto alcalino en presencia de oxígeno y un diluyente a una temperatura superior a unos 800°C y a continuación se lixivia, caracterizado porque comprende precalcinar el material que contiene el cromo, en caso dado después de  
10 agregar un aditivo con anterioridad a la adición del compuesto alcalino.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la precalcinación se efectúa a una temperatura desde unos 400 a 1200°C.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al material que contiene el cromo previo a la pretostación se le agrega un aditivo que contiene o que es capaz de formar la cantidad necesaria de óxido de sílice y/u óxido de aluminio.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se agrega un aditivo al material que contiene cromo para llevar la proporción molar entre  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la mezcla a unos 1,5 - 2 : 1.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material previamente calcinado

se somete a una separación física o mecánica y solamente la fracción más rica en cromo se somete a la reacción de descomposición alcalina-oxidante.

5                   6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al material precalcinado se le agrega un compuesto alcalino en una cantidad, de manera que se establezca una proporción, calculado a base del NaOH como compuesto alcalino de  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Na}_2\text{O}$  de aproximadamente 1 : 0,5 más una  
10                   proporción de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  :  $\text{Na}_2\text{O}$  de aproximadamente 1 : 2 a 1 : 4.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la precalcinación se efectúa a una temperatura en la zona entre 700 y 1100°C.

15                   8.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la cromita empleada es relativamente rica en sílice y se selecciona del grupo compuesto de cromita de grado químico rica en ganga, cromita del grado meta-  
20                   lúrgico y cromita refractaria.

9.- Procedimiento mejorado para descomponer minerales de cromo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas

a máquina por una sola cara.

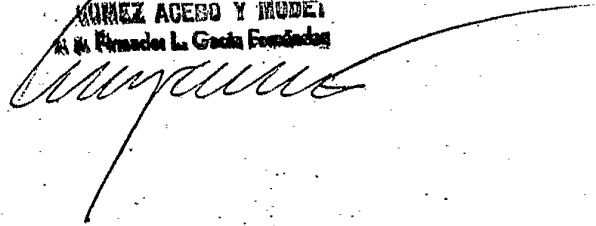
Madrid,

18 FEB. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

ÁRIZABE ACESO Y MODELO

A. M. Fernández L. García Fernández

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name and extending upwards and to the right.