

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	477395	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	01.FEB.1979	

PC 16.10.77

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
857.511	5-12-77	EE.UU.
963.805	30-11-78	" "

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	<i>C22B</i>	Nº 475.703

(64) TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO PARA RECUPERAR Cr₂ O₃ DE ALTA PUREZA A PARTIR DE MINERAL DE CROMO"

(71) SOLICITANTE (S)

UNION CARBIDE CORPORATION (M-9709-1-SP)
(Div.)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, Estados Unidos de América.

(72) INVENTOR (ES)

TADASHI JACK KAGETSU, WILLIAM BRANTNER DE ATLEY, JOSEPH SOLOMON FOX y ORESTE JOSEPH MALACARNE

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 70.840)

1 Memoria Descriptiva

La presente invención está orientada a la transformación de minerales de cromo para obtener Cr_2O_3 de pureza elevada.

5 Los compuestos de cromo son esenciales para las industrias del petróleo y el gas para el control de la corrosión y la preparación de catalizadores, las industrias de alimentación y bebidas en salmueras de refrigeración y compuestos limpiadores, las industrias del transporte en locomotoras y automóviles diesel, las industrias del hierro y el acero en el metal de acero inoxidable y la chapa cromada, la industria aeronáutica para anodizado de aluminio y decapado de magnesio, la industria del cobre para descascarillado del latón y separación del cobre, la industria eléctrica en rectificadores de arco de mercurio y pilas secas, las industrias en fósforos y fuegos artificiales, la industria fotográfica en litografía y grabado. Sin embargo, el producto principal es el óxido crómico ó Cr_2O_3 que se utiliza en metalurgia y también como pigmento.

20 En la producción de cromo metálico a partir de óxido crómico, se desea un grado de Cr_2O_3 relativamente puro. Cuando el material Cr_2O_3 contiene cantidades importantes de sodio como impureza, el sodio se vaporiza en el procedimiento de producción de cromo puro consistente en la reducción con carbono a vacío. Este sodio es causa de riesgos de incendio cuando se deposita sobre las paredes del equipo y se expone más tarde a la atmósfera.

25 Asimismo, es importante en muchas aplicaciones que un producto de Cr_2O_3 esté esencialmente exento de impurezas de aluminio y azufre.

1 Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar un método para producir Cr_2O_3 de alta pureza a partir de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ó Na_2CrO_4 ó mezclas de los mismos.

5 Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un método para producir Cr_2O_3 de pureza elevada a partir de minerales de cromo,

Otros objetos resultarán evidentes a partir de la descripción y las reivindicaciones siguientes, tomadas en
10 conjunción con el dibujo, que muestra un esquema de flujo de un método de acuerdo con la presente invención.

En dicha figura:

- 5 = mineral
- 10 = trituración
- 15 15 = aire
- 20 = tostación
- 30 = lixiviación
- 40 = precipitación de $\text{Al}(\text{OH})_3$
- 50 = filtración de $\text{Al}(\text{OH})_3$
- 20 60 = extracción con disolvente y lavado
- 65 = disolvente
- 70 = separación de Cr
- 80 = evaporación y cristalización
- 90 = secado e ignición
- 25 35 = producto: Cr_2O_3 .

Un método de acuerdo con la presente invención comprende:

- (i) proporcionar una solución acuosa de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ó Na_2CrO_4 ó mezclas de los mismos;
- 30 (ii) añadir un ácido a la solución de la etapa (i)

1 para proporcionar un pH de aproximadamente 1 a 2;

(iii) poner en contacto la solución acidificada de la etapa (ii) con un medio de extracción orgánico para recuperar cantidades valiosas de cromo a partir de la so-

5 lución acidificada en una fase líquida orgánica que contiene cromo;

(iv) mezclar la fase orgánica que contiene cromo con una solución acuosa de NH_4OH para obtener una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$;

10 (v) someter la solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ a evaporación para proporcionar un material sólido que contiene cromo;

(vi) calcinar el material sólido que contiene cromo para obtener Cr_2O_3 .

15 Una realización particular de un método de acuerdo con la presente invención cuando se aplica a minerales de cromo comprende:

(i) tostar en un ambiente oxidante gaseoso una mezcla de mineral de cromo con Na_2CO_3 y CaO a una temperatura comprendida en el intervalo de aproximadamente 600°C a 1100°C durante un período comprendido entre aproximadamente 0,5 y 6 horas, siendo la cantidad de Na_2CO_3 tal que proporciona desde aproximadamente 1,4 a 4,2 kg de Na_2CO_3 por kg de Cr_2O_3 en el mineral, y siendo la cantidad de CaO tal que proporciona desde aproximadamente 0,6 a 1 kg de CaO por kg de Cr_2O_3 en el mineral;

(ii) lixiviar con agua el material tostado obtenido en la etapa (i) a una temperatura de aproximadamente 5°C al punto de ebullición del agua durante un período de aproximadamente 5 minutos a 5 horas;

1 (iii) añadir un ácido inorgánico, p.ej. HCl, HNO₃,
H₂SO₄ al líquido de lixiviación obtenido en la etapa (ii)
a fin de proporcionar un pH comprendido entre aproximadamen-
te 3 y 9,5 para causar la precipitación de impurezas de alu-
5 minio;

(iv) separar el precipitado del líquido de lixiv-
ación y, después de ello, añadir un ácido inorgánico al lí-
quido de lixiviación para proporcionar un pH de aproximada-
mente 1 a 2;

10 (v) poner en contacto el líquido de lixiviación
acidificado obtenido en la etapa (iv) con un medio de ex-
tracción orgánico para recuperar cantidades valiosas de cro-
mo del líquido de lixiviación acidificado en una fase lí-
quida orgánica que contiene cromo;

15 (vi) mezclar la fase orgánica que contiene cromo
con una solución acuosa de NH₄OH para obtener una solución
acuosa de (NH₄)₂CrO₄;

(vii) someter la solución de (NH₄)₂CrO₄ a evapo-
ración para proporcionar un material sólido que contiene
20 cromo;

(viii) calcinar el material sólido que contiene
cromo para obtener Cr₂O₃.

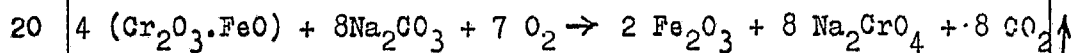
En la práctica de una realización particular de
la presente invención, y con referencia al dibujo, un mine-
25 ral de cromo natural, p.ej. mineral de Transwaal (30 a 50%
de Cr₂O₃, 15 a 25% de Fe, 2 a 10% de SiO₂, 10 a 15% de Al,
menos de 1% de Na, 6-15% de MgO, 0,2-0,6% Ca) se tritura
para convertirlo en partículas de un tamaño adecuado, p.ej.
que pasen por el tamiz de 74 micras de abertura de la serie
30 Tyler y más finas como se indica en 10 y se mezcla con

1 Na_2CO_3 y CaO (el CaO puede estar presente inicialmente como CaCO_3) y se somete la mezcla a tostación como se indica en 20.

5 La cantidad de Na_2CO_3 y CaO puede variarse en la tostación entre los límites de 1,4 y 4,2 kg de Na_2CO_3 y 0,6 a 1,0 kg de CaO por kg de Cr_2O_3 en el mineral.

10 La temperatura de tostación puede variarse desde 600°C a 1100°C, y el tiempo de tostación se puede variar entre 0,5 horas y 6,0 horas. Las cantidades preferidas de Na_2CO_3 y CaO son 1,9 kg y 0,6 kg, respectivamente. La temperatura y el tiempo de tostación preferidos son 950°C durante 2 horas. La tostación se lleva a cabo en una atmósfera de oxígeno gaseoso, proporcionando un exceso de oxígeno haciendo pasar, p.ej. aire, oxígeno o un gas de combustión
15 con un exceso suficiente de oxígeno, sobre el lecho de tostación.

La ecuación siguiente es representativa de la reacción de tostación en que se utiliza Na_2CO_3 para solubilizar el cromo:



Los productos tostados obtenidos en la tostación se lixivian convencionalmente con agua como se muestra en
30 para solubilizar y separar sustancialmente las sales de cromo solubles en agua de los productos tostados. La lixiviación puede llevarse a cabo a temperaturas comprendidas
25 entre 5°C y el punto de ebullición y requiere un tiempo comprendido entre 5 minutos y 5 horas, dependiendo de la concentración de cromo en el producto a lixiviar y de la temperatura. El borboteo de aire a través del líquido de
30 lixiviación incrementa la cantidad de cromo extraída de

1 Los productos tostados.

El líquido de lixiviación, además de las cantidades valiosas de cromo, contiene aluminio y sodio como impurezas deseadas, p.ej. como NaAlO_2 . Las impurezas de aluminio se separan, como se muestra en 40 y 50, por adición de un ácido al líquido de lixiviación hasta que el pH del líquido se reduce al intervalo de 3 a 9,5, preferiblemente 8,0. La cantidad de cromo coprecipitada con el $\text{Al}(\text{OH})_3$ a un pH de 8 es típicamente aproximadamente 0,6% del contenido total de cromo en el líquido. Sin embargo, a medida que el pH desciende ulteriormente la coprecipitación de cromo aumenta. Deben utilizarse ácidos diferentes de H_2SO_4 , preferiblemente HCl, si se desea un producto con bajo contenido de azufre.

15 El aluminio que queda en solución después de haber separado por filtración el $\text{Al}(\text{OH})_3$ es típicamente menor que 0,7% de Al_2O_3 basado en el peso de Cr_2O_3 equivalente en solución.

Con objeto de separar las impurezas restantes, p.ej. impurezas de Na en el líquido de lixiviación obtenido después de la etapa de precipitación del $\text{Al}(\text{OH})_3$, se utiliza un procedimiento de extracción con disolvente como se indica en 60. Este procedimiento consiste en tratar una solución diluida del líquido de lixiviación con ácido (diferente de H_2SO_4 para productos con bajo contenido de azufre) de tal modo que el pH final esté comprendido en el intervalo de 1 a 2, preferiblemente 1,6 y la concentración de cromo como Cr_2O_3 esté comprendida convenientemente en el intervalo de 1 g/litro a 25 g/litro y preferiblemente en el intervalo de 5 g/litro a 25 g/litro, siendo una concentración

1 particularmente ventajosa 8,2 g/litro. El disolvente orgánico puede ser benceno, xileno o tolueno, solos o mezclados con un hidrocarburo isoparafínico tal como Isopar H producido por Exxon. El medio de extracción es una amina terciaria tal como Alamine 336 producida por General Mills. Se ha empleado una solución 0,1 molar del medio de extracción en el disolvente; sin embargo, pueden emplearse concentraciones inferiores o superiores, comprendidas entre 0,02 y 0,3 molar. Se ha encontrado que con sólo 2 etapas de extracción la fase orgánica puede cargarse a 10 g/litro de Cr_2O_3 y la fase acuosa (refinado) reducirse a sólo 0,04 g/litro ó 40 partes por millón. No se forman en absoluto emulsiones, y las separaciones de las fases son rápidas. La relación de fase orgánica a fase acuosa puede variarse entre 0,33 y 1,0.

15 La fase orgánica cargada se lava con agua para separar las trazas de líquido de lixiviación acuoso que contiene impurezas de sodio y otras. El número de escalones de lavado dependería del tipo y eficiencia de la etapa de lavado; sin embargo, ordinariamente no serán precisos más de 1 ó 2 escalones de lavado.

20 Las cantidades valiosas de cromo en la fase orgánica cargada se separan, como se indica en 70, por mezclado con solución de NH_4OH en concentración aproximadamente 1,5 molar. La separación de fases resultante es rápida (aproximadamente 1 minuto). La fase acuosa contiene $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, y la fase orgánica separada contenía aproximadamente 0,04 g/litro de Cr_2O_3 . La relación en volumen de NH_4OH acuoso a fase orgánica puede estar comprendida entre 0,5 y 10. Así, puede obtenerse una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ relativamente concentrada. La fase orgánica separada puede recircularse como se

1 indica en 65.

La solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ se evapora a sequedad como se indica en 80, y el material sólido resultante se calcina cuidadosamente a Cr_2O_3 en una atmósfera de oxígeno gaseoso, p.ej. aire u oxígeno, a aproximadamente 500°C , después del secado, como se indica en 90. El material sólido está constituido esencialmente por una mezcla de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ y $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, esto es, compuestos de cromato de amonio.

10 La descripción que antecede que comienza con la descripción del procedimiento de extracción con disolvente es aplicable al método de la presente invención cuando se aplica a soluciones acuosas que contienen cromo preparadas por disolución, por ejemplo, de un $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ó Na_2CrO_4 de grado comercial en agua en lugar de obtener una solución acuosas que contiene cromo de Na_2CrO_4 por lixiviación de un mineral. Con referencia al dibujo, como se muestra en 1, un $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ó Na_2CrO_4 de grado comercial o mezclas de los mismos se disuelve en agua formando una solución acuosas que tiene una concentración de cromo como Cr_2O_3 comprendida adecuadamente dentro del intervalo de 1 g/litro a 25 g/litro, y preferiblemente entre 5 g/litro y 25 g/litro. Si se requiere, esta solución puede filtrarse para separar los sólidos no disueltos. Análogamente a lo anterior, un procedimiento de extracción con disolvente como el que se muestra en 60 se aplica a la solución acuosas, aplicándose las etapas restantes del método de la presente invención como se ha descrito anteriormente en esta memoria.

Un ejemplo del método de la presente invención como se aplica a una solución acuosas de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ es como

1 sigue:

EJEMPLO I

5 Se preparó 1 litro de una solución acuosa de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ disolviendo 11,5 gramos de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de grado comercial en agua con introducción de HCl 12 molar en la solución a fin de obtener una concentración de cromo en solución basada en Cr_2O_3 de 5,8 gramos por litro a un pH de 1,6. El análisis del $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ era como sigue:

10	Na	15,38% (por análisis químico)
	Cr	34,63% (por análisis químico)
	S	0,029% (por análisis químico)
	Al	0,008-0,08% (por análisis espectrográfico)
	Ga	0,001-0,01% (por análisis espectrográfico)
15	Mg	0,001-0,01% (por análisis espectrográfico)
	V	0,002-0,02% (por análisis espectrográfico)

En el análisis no se detectaron otros elementos metálicos.

Se preparó una solución orgánica de amina 0,1 M por disolución de 49 ml de Alamine 336 (amina terciaria) y 20 50 ml de isodecanol en benceno de tal modo que se obtuvo un total de 1 litro de solución orgánica. Cuando se agitaron 50 ml de la solución acuosa anterior y 50 ml de fase orgánica, se encontró que se formaban emulsiones.

En cambio, cuando se utilizó una amina terciaria 25 con benceno o xileno o Aromatic 100 ó 150 producidos por Exxon, o mezclas de éstos con un hidrocarburo isoparafínico tal como Isopar H producido por Exxon sin isodecanol, no se formaba emulsión alguna.

Un ejemplo de esto es como sigue: Cuando se mezclan y agitan 50 ml de la solución acuosa anterior con 50 ml

1 de un disolvente orgánico 0,1 M constituido por 49 ml de Ala
mine 336 (amina terciaria) disueltos en benceno para propor-
cionar 1 litro de solución, no se forman en absoluto emul-
siones y la separación de fases es rápida (aproximadamente
5 1 minuto).

La fase orgánica se lavó con agua dos veces para
separar trazas de impurezas.

La fase acuosa y los lavados eran incoloros como
el agua y contenían cantidades insignificantes de cromo. En
10 los lavados se perdió menos de 0,1% del cromo contenido en
la fase orgánica.

La fase orgánica (50 ml) contenía 5,79 gramos por
litro de Cr_2O_3 y la fase acuosa (50 ml) contenía 0,02 gramos
por litro de Cr_2O_3 . Así, utilizando una relación de fase or-
15 gánica a fase acuosa de 1,0 se extrajo más del 99% del cro-
mo en un solo escalón de extracción.

Los 50 ml de fase orgánica cargada que contenían
amina terciaria y benceno se separaron con 10 ml de NH_4OH
1,5 molar utilizando una relación de fase orgánica a fase
20 acuosa de 5,0, y se produjeron aproximadamente 10 ml de lí-
quido acuoso de separación. La fase orgánica separada era
incolora y contenía 0,04 gramos por litro de Cr_2O_3 . No se
observaron emulsiones en absoluto.

El líquido de separación se evaporó en una cápsu-
25 la de acero inoxidable y los sólidos resultantes se calcina-
ron a 600°C a Cr_2O_3 . Un análisis típico del producto Cr_2O_3
es:

1	Cr ₂ O ₃	>99%	(por diferencia)
	Al	0,0004-0,04%	(por análisis espectrográfico)
	Ca	0,008-0,08%	(por análisis espectrográfico)
	Mg	0,002-0,02%	(por análisis espectrográfico)
5	Na	0,08-0,8%	(por análisis espectrográfico)
	Si	0,008-0,08%	(por análisis espectrográfico)
	V	0,001-0,01%	(por análisis espectrográfico)

10 Mediante la práctica de la presente invención puede obtenerse un producto de Cr₂O₃ de alta pureza (con menos de 0,08 a 0,8% de Na) a partir de Na₂Cr₂O₇ ó Na₂CrO₄.

15 El método de la presente invención puede llevarse a la práctica sobre soluciones de Na₂Cr₂O₇ ó Na₂CrO₄ de grado comercial o mezclas de estos dos compuestos en las que la concentración de cromo en solución basada en Cr₂O₃ está comprendida convenientemente entre 1 y 25 gramos por litro. Si están presentes en la solución sólidos no disueltos, la solución puede filtrarse primeramente para separarlos.

20 Un ejemplo del método de la presente invención tal como se aplica a mineral de cromo es como sigue:

EJEMPLO II

25 Un mineral de cromo de Transwaal que tenía el análisis que se muestra a continuación en la cantidad de 2,27 Kg se sometió a trituración hasta hacerlo más fino que 74 micras.

1 Análisis del Mineral de Cromo (Oxidos) (Análisis Químico)

	Cr_2O_3	44,6%
	Cr_2O_3 total	27,5%
5	SiO_2	3,5%
	CaO	0,4%
	Al_2O_3	26,9%
	Na_2O	0,1%
	MgO	10,1%

10 Se mezclaron 100 g del mineral triturado con 25 gramos de CaO de grado comercial y 82,8 gramos de Na_2CO_3 en polvo de grado reactivo. La mezcla se puso en una cápsula de Inconel X y se tostó a $950^{\circ}C$ durante 2 horas con tiro forzado de aire sobre la mezcla. Después de la tostación,

15 la mezcla calcinada se lixivió con 2 ml de agua por gramo de producto tostado y posteriormente se lavó con agua empleando 2 ml de agua por gramo de producto tostado para proporcionar un líquido de lixiviación y un lavado combinados que tenían el análisis siguiente:

20	Cr_2O_3	22,3 g/litro (por análisis químico)
	Al	0,1-1 g/litro (por análisis espectrográfico)
	Ca	0,004-0,04 g/litro (por análisis espectrográfico)
25	Mg	0,0004-0,004 g/litro (por análisis espectrográfico)
	Na	> 20 g/litro (por análisis espectrográfico)
	Si	0,004-0,04 g/litro (por análisis espectrográfico)

1 Se introdujo HCl 12 molar en el líquido de lixivación para reducir el pH desde 12,8 a 8,0 con precipitación resultante de aluminio como $\text{Al}(\text{OH})_3$. Después de la separación del precipitado por filtración, el líquido de lixivación acidificado tenía el análisis siguiente:

Cr_2O_3	22,3 g/litro
Al	0,13 g/litro
Na	>20 g/litro

10 Se preparó una solución de alimentación a la extracción con disolventes que tenía una concentración de 5,8 g/litro de Cr_2O_3 por mezcla de 520 ml de líquido de lixivación concentrado (pH 12,8) con 265 ml de HCl 12 molar y H_2O para producir 2000 ml de solución que tenía un pH de 1,6.

15 Se preparó una solución orgánica por mezcla de isodecanol (5% en volumen), Isopar H, y Alamine 336 (0,1 m) para formar 2000 ml de solución orgánica como la sugerida por General Mills Chemical Division Chromium-Liquid Ion Exchange, Boletín CSDI 61. Cuando se agitaron 150 ml de la fase acuosa anterior y 150 ml de fase orgánica, se formaron emulsiones y la fase orgánica se volvía de color pardo.

20 Cuando se omitió el isodecanol, se formaban todavía emulsiones, pero la fase orgánica no tenía color pardo sino anaranjado, lo que sugería que alteración previa del color era debida a degradación del alcohol.

25 Cuando se utilizó la amina terciaria con benceno o xileno o diversos diluyentes aromáticos fabricados por Exxon, sin isodecanol, no se formaron emulsiones en absoluto. Un ejemplo de esto es como sigue: Cuando se mezclaron 100 ml de la fase acuosa anterior con 100 ml del disolvente orgánico

1 de la amina terciaria en benceno o xileno o Aromatic 100 ó
 150, no se formó emulsión alguna y la separación de las fa-
 ses era rápida (aproximadamente 1 minuto). La fase orgánica
 se lavó con agua tres veces para separar las impurezas. Los
 5 lavados acuosos eran incoloros como el agua y contenían can-
 tidades insignificantes de cromo. La amina no se degradó.

La fase orgánica contenía 5,79 g/litro de Cr_2O_3
 y la fase acuosa contenía 0,019 g/litro de Cr_2O_3 .

10 100 ml de la fase orgánica cargada que contenía
 amina terciaria y benceno se sometieron a separación con
 20 ml de NH_4OH 1,5 molar y produjeron aproximadamente 20 ml
 de líquido de separación que, después de evaporación y cal-
 cinación de los sólidos resultantes a 600°C tenía el aná-
 lisis siguiente:

15	Cr_2O_3	> 99% (por diferencia)
	Al	0,08-0,8% (por análisis espectrográfico)
	Ca	0,008-0,08% (por análisis espectrográfico)
	Mg	0,0004-0,004% (por análisis espectrográfico)
	Na	0,04-0,4% (por análisis espectrográfico)
20	Si	0,004-0,04% (por análisis espectrográfico)
	V	0,004-0,04% (por análisis espectrográfico)

Si se forman emulsiones en una instalación de ex-
 tracción en gran escala, el procedimiento no resultaría prác-
 25 tico, por lo que la elección de los diluyentes apropiados o
 combinaciones de diluyentes apropiadas para la amina es ex-
 tremadamente importante.

La recuperación de cromo fue mayor que 99% en la
 etapa de extracción.

1 peratura de tostación de 950°C condujo a 94% de extracción
del cromo a partir de los productos tostados, cuando se hizo
burbotear aire a través del líquido de lixiviación durante
la etapa de lixiviación. Sin empleo de aire durante la lixi-
5 viación, condiciones comparables dieron como resultado sólo
un 88% de extracción. Asimismo, los intervalos para las can-
tidades de Na_2CO_3 y CaO son importantes por razones económi-
cas; se obtuvo un 94% de extracción con 25 g de CaO y 82,8 g
de Na_2CO_3 por 100 g de mineral de cromo que contenía 44,6%
10 de Cr_2O_3 . El uso de cantidades mayores 50 g CaO y 82,8 de
 Na_2CO_3 rebajó la extracción de 88% a 83% cuando no se utili-
zó aire en la etapa de lixiviación. El CaO puede añadirse co-
mo cal o piedra caliza.

En la etapa de lixiviación del producto tostado,
15 el pH de aproximadamente 12 es adecuado. El intervalo de pH
de 3 a 9,5 en la etapa de precipitación del aluminio es im-
portante, con un pH óptimo de 8,0. Para valores mayores de
pH se pierde más cromo en el precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y se pier-
de también más cromo en el campo de inferior, por disolución
20 del hidrato de cromo.

Mediante la práctica de la presente invención, pue-
de obtenerse un producto de Cr_2O_3 de alta pureza, con menos
de 0,2% aproximadamente de Al y menos de aproximadamente
0,04 a 0,4% de Na, a partir de minerales de cromo naturales
25 tales como mineral de Transwaal y otros materiales oxidados
que contienen cromo.

En la práctica de la presente invención, la elec-
ción de los diluyentes o combinaciones de diluyentes apropia-
dos para la amina es extremadamente importante, ya que si se
30 forman emulsiones en una instalación de extracción en gran

1 escala el procedimiento no sería práctico.

Los disolventes orgánicos particulares utilizados en la presente invención son esenciales para la prevención de las emulsiones. Se encontraron satisfactorios benceno, 5 xileno, Aromatic 100 ó 150 producidos por Exxon o mezclas de los anteriores o una mezcla de uno de los anteriores con un hidrocarburo isoparafínico (tal como Isopar H, producido por Exxon).

Se encontró que el uso de isodecanol como modifica 10 dor de la extracción con disolvente era indeseable debido a su reacción con el cromo en la solución, reacción que causa la descomposición del alcohol y contribuye a la formación de emulsiones.

Adicionalmente, por la práctica de la presente in- 15 vención, se puede obtener un producto esencialmente exento de azufre debido al hecho de que ácidos inorgánicos distintos que H_2SO_4 se pueden utilizar fácilmente en la práctica de la invención y adicionalmente al hecho de que la etapa de purificación por extracción con disolvente separa sustan- 20 cialmente la totalidad de la contaminación de azufre que pueda deberse al uso de H_2SO_4 o que pueda introducirse como impureza con los materiales que intervienen en el procedimiento. HCl sería un ácido preferido a utilizar en la práctica de la presente invención si se desea un producto exento de 25 azufre.

1

- REIVINDICACIONES -

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

- 10 1ª.- Un método para recuperar Cr_2O_3 de alta pureza a partir de mineral de cromo que comprende: (i) tostar en una atmósfera oxidante gaseosa una mezcla de mineral de cromo con Na_2CO_3 y CaO a una temperatura comprendida en el intervalo de aproximadamente 600°C a 1100°C durante un período comprendido entre aproximadamente 0,5 y 6 horas, siendo
- 15 la cantidad de Na_2CO_3 la que proporciona desde aproximadamente 1,4 a 4,2 kg de Na_2CO_3 por kg de Cr_2O_3 en el mineral y siendo la cantidad de CaO la que proporciona desde aproximadamente 0,6 a 1 kg de CaO por kg de Cr_2O_3 en el mineral; (ii) lixiviar con agua el material tostado obtenido en la etapa
- 20 (i) a una temperatura comprendida entre aproximadamente 5°C y el punto de ebullición del agua durante un período comprendido entre aproximadamente 5 minutos y 5 horas; (iii) añadir ácido al líquido de lixiviación obtenido en la etapa (ii) para proporcionar un pH comprendido entre aproximadamente 3 y
- 25 9,5 para causar la precipitación de las impurezas de aluminio y separar dichas impurezas del líquido de lixiviación;
- (iv) añadir ácido al líquido de lixiviación para proporcionar un pH de aproximadamente 1 a 2; (v) poner en contacto el líquido de lixiviación acidificado obtenido en la etapa (iv)
- 30 con una amina terciaria disuelta en un disolvente orgánico

1 para recuperar cantidades valiosas de cromo del líquido de
lixiviación acidificado en una fase líquida orgánica que con-
tiene cromo; (vi) tratar la fase orgánica que contiene cro-
mo con una solución acuosa de NH_4OH para obtener una solu-
5 ción de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$; (vii) someter la solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$
a evaporación para producir un material sólido que contiene
cromo; (viii) calcinar el material sólido que contiene cromo
para obtener Cr_2O_3 .

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª,
10 en el que la temperatura de tostación de la etapa (i) es apro-
ximadamente 950°C y el tiempo de tostación es aproximadamen-
te 2 horas.

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª,
en el que se utilizan una totalidad de aproximadamente 1,9 kg
15 de Na_2CO_3 y 0,6 kg de CaO por kilogramo de Cr_2O_3 en el mine-
ral.

4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª,
en el que el pH proporcionado en la etapa (iii) es aproxima-
damente 8.

5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª,
20 en el que el pH proporcionado en la etapa (iv) es aproxima-
damente 1,6.

6ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª,
en el que el ácido utilizado en las etapas (iii) y (iv) es
25 un ácido inorgánico que no contiene azufre cuando se desea
un producto con bajo contenido de azufre.

7ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª,
en el que el ácido utilizado en las etapas (iii) y (iv) es
HCl.

8ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª,

1 en el que en la etapa (ii) se hace borboteaar aire a través
del líquido de lixiviación acuoso durante la etapa de lixi-
viación para aumentar la recuperación de cantidades valiosas
de cromo y en el que el disolvente orgánico de la etapa (v)
5 está esencialmente exento de alcohol para evitar la forma-
ción de emulsiones.

9ª.- Un método para recuperar Cr_2O_3 de alta pureza
a partir de mineral de cromo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
10 de, representado en los dibujos que se acompañan y con los
fines que se han especificado.

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

15

Madrid, 01. FEB. 1979

P.A.

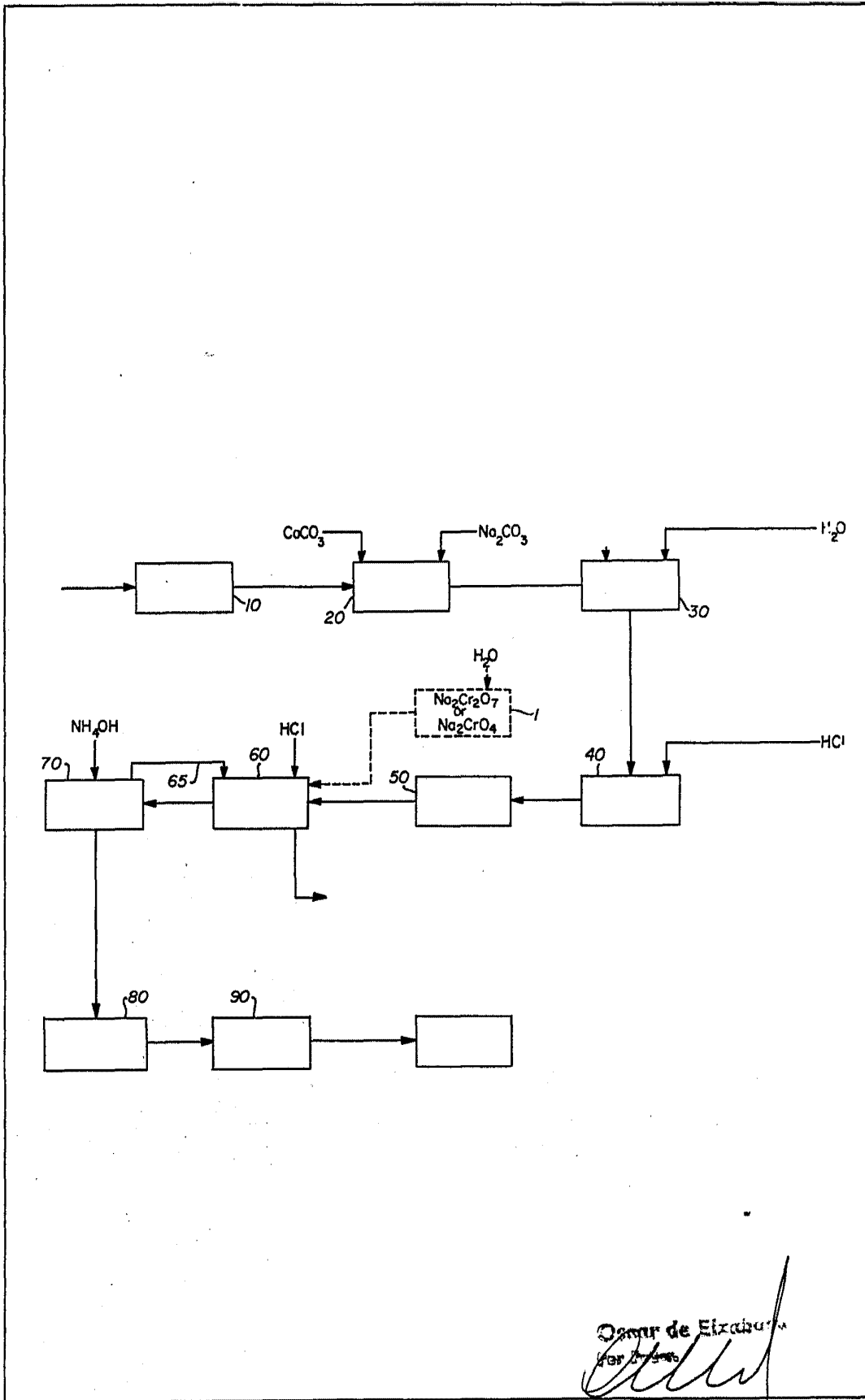
Oscar de Elzaburu
Por Poder.

20

25

C C F
02019

30



Oscar de Elizabur
For [Signature]