

F.C. 45-IV-75 4 1 3 6 1 9



P.- 53.886  
167/73 BB 515

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar

PATENTE DE INVENCION  
en ESPAÑA  
Por VEINTE años

Int. Cl.<sup>2</sup> COLG

A nombre de PRODUITS CHIMIQUES EUGENE KUHLMANN

sociedad anónima francesa

establecida en 25, Boulevard de l'Amiral Bruix,  
París, Francia.

por: "PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE SOLUCIONES RESI  
DUALES QUE CONTIENEN COMPUESTOS DE CROMO HEXAVALENTE"

(Clase Internacional COLG)

413619

18



El invento concierne al tratamiento de soluciones residuales que contienen compuestos de cromo hexavalente.

5 La extracción del cromo de sus minerales por los procedimientos de vía húmeda para la preparación de diversos compuestos, tales como el sulfato de cromo o el sulfato básico de cromo, el ácido crómico, los cromatos o bicromatos, deja siempre soluciones residuales ricas en derivados del cromo, y, en particular, en derivados del cromo hexavalente. Del mismo modo, en las instalaciones de galvanoplastia se dispone de cantidades importantes de soluciones de contenido en cromo todavía elevado, pero que se han hecho inutilizables.

15 Todas estas soluciones residuales tienen como característica la de estar cargadas de impurezas de todo tipo y, en particular, de impurezas metálicas que impiden su reutilización directa. Durante muchos años, se ha preferido arrojar estas soluciones a los ríos más bien que purificarlas o recuperar el cromo que contienen. Sin embargo, los compuestos de cromo y sobre todo los compuestos de cromo hexavalente son unos terribles agentes de contaminación, pues a la toxicidad del cromo se añade un elevado poder oxidante. La reglamentación actual limita la concentración en cromo hexavalente de los efluentes líquidos arrojados a las corrientes de agua a un va-

413619



lor de 0,1 a 1 mg, por litro, según los países, mientras que para el cromo trivalente se toleran hasta 2 mg. por litro.

5           Se han propuesto ya o se han llevado a la práctica diferentes procedimientos para el tratamiento de -- los efluentes líquidos que contienen cromo hexavalente. Es así como se puede reducir el cromo hexavalente y precipitar el hidróxido de cromo  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Se conocen numero-  
10           sos reductores, siendo uno de los menos costosos el ácido sulfuroso. La precipitación implica la neutralización de la solución por un reactivo barato, como la cal. Este procedimiento presenta dos inconvenientes. Por un lado, el precipitado de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  es difícil de filtrar; es muy gelatinoso y dispensa de la técnica del filtro prensa. --  
15           Además, como es muy impuro, no puede reutilizarse económicamente, por lo que constituye un efluente sólido cuyo almacenaje presenta de nuevo riesgos de contaminación.

          Otro procedimiento consiste en aprovechar las propiedades de las resinas cambiadoras de iones para extraer de los efluentes líquidos el cromo hexavalente. Es  
20           te último se encuentra en forma de aniones, por lo que -- una resina aniónica básica puede extraerlo selectivamente. La elución se efectúa por lavado la resina con ayuda de una solución de sosa que se carga de cromato de sosa  
25           suficientemente puro para que se pueda reutilizar en la

413619



preparación de diversos compuestos.

Igualmente conocido es el método de extracción de los compuestos del cromo hexavalente disueltos en una solución acuosa mediante un líquido orgánico insoluble -  
5 en agua, pero la aplicación de esta técnica al tratamiento de las aguas industriales usadas no ha sido posible - hasta ahora a causa de la ausencia de procedimientos económicos para la extracción del cromo hexavalente a partir de la solución orgánica. Para que tal procedimiento  
10 sea económico, es preciso, en efecto, que conduzca directamente a un compuesto de cromo comercializable, es decir, a sales tales como el bicromato de sosa.

Por otra parte, el disolvente que se emplea para efectuar la extracción no solo debe poseer las propiedades habituales en este tipo de tratamiento, sino que -  
15 además tiene que presentar una excelente resistencia a los agentes oxidantes, incluso en un medio muy ácido. De hecho, esta situación se da frecuentemente, puesto que - las soluciones usadas que proceden de las instalaciones  
20 de galvanoplastia o las soluciones residuales de la fabricación de ácido crómico son soluciones fuertemente sulfúricas de ácido crómico.

El presente invento tiene por objeto el tratamiento de las soluciones residuales que contienen compuestos de cromo hexavalente, a fin de suprimir la conta  
25

413619



minación que provocan en las corrientes de agua, permiti-  
tiendo además la recuperación del cromo hexavalente con-  
tenido en ellas en el estado de una sal comercializable,  
como el bicromato sódico. Este procedimiento implica, en  
5 condiciones económicas, la reextracción del cromo hexava-  
lente en solución en un disolvente orgánico insoluble en  
agua, procediendo dicha solución del tratamiento por ex-  
tracción líquido-líquido de las mencionadas soluciones -  
residuales. Se caracteriza porque la solución acuosa uti-  
10 lizada para la reextracción del cromo hexavalente del di-  
solvente orgánico es una solución de cromato sódico.

Se recoge así una solución concentrada de bi-  
cromato sódico, de la que se puede hacer cristalizar es-  
ta sal.

15 Las soluciones residuales a las que se aplica  
el invento puede tener composiciones muy variadas. En --  
particular, fuera de los compuestos de cromo hexavalente,  
pueden contener un gran número de impurezas metálicas, co-  
mo los metales alcalinos y alcalino-térreos, el hierro y  
20 los metales de la familia del hierro, aluminio, magnesio,  
cinc, titanio, etc. También pueden contener cromo trivalen-  
te. Las composiciones exactas varían con el origen de es-  
tas soluciones. Deben citarse en particular las solucio-  
nes evacuadas por las instalaciones que tratan minerales  
25 de cromo, o por las instalaciones de galvanoplastia.

413619



5 La concentración de estas soluciones en compues-  
tos de cromo hexavalente puede variar entre límites muy  
amplios. Normalmente está comprendida entre 0,01 y 200 -  
gramos/litro, expresados en  $\text{CrO}_3$ , y con preferencia en-  
tre 0,1 y 30 gramos/litro.

10 Lo más frecuente es que estas soluciones sean  
muy ácidas y puedan utilizarse tal cuales sin una neutra-  
lización previa. Esto representa una ventaja importante,  
pues, si fuese necesario efectuar una neutralización aun-  
que fuese parcial con una base barata, de hecho con cal,  
el sulfato de cal precipitado tendría que separarse por  
filtración, con las dificultades que ello implica, y la-  
varse para eliminarle de la solución inicial y de los --  
compuestos de cromo que lo impregnarían.

15 El disolvente orgánico, además de las cualida-  
des que la extracción de por sí exige, es decir, un ele-  
vado coeficiente de reparto y una aptitud para separarse  
fácilmente de la solución acuosa, debe presentar una ex-  
celente resistencia a la oxidación, incluso en medio muy  
20 ácido. Estas exigencias reducen mucho la elección de los  
disolventes convenientes. Entre éstos, se utilizan con -  
preferencia las aminas de cadena larga o ciertos alcohol-  
fosfatos. Como aminas de cadena larga pueden citarse las  
aminas secundarias, por ejemplo la que ha comercializado  
25 la Sociedad Rohm & Haas con la denominación "Amberlite

413619



LA 2", las aminas terciarias, por ejemplo la vendida por la Sociedad General Mills con el nombre de "Alamine 336", los derivados del amonio cuaternario, por ejemplo el producto comercializado por esta última firma con la denominación "Aliquat 336". Estas aminas no son productos puros, sino mezclas de varias aminas. El punto importante es el número total de átomos de carbono en las cadenas -alcoholos; para que la insolubilidad en agua sea satisfactoria, dicho número no debe ser inferior a 18. Las aminas no se utilizan solas, sino en el estado de solución en un diluyente orgánico tal como el xileno o los hidrocarburos aromáticos de peso molecular más elevado, como el producto que se encuentra en el comercio con el nombre de "Solvesso". La concentración en amina de la solución puede estar comprendida entre 0,1 y 0,5 moles por litro, y preferentemente entre 0,1 y 0,2 moles por litro. Como alcoholfosfato, se utiliza con preferencia el tributilfosfato, cuya resistencia a la oxidación es notable. Se puede emplear sólo o en solución en un hidrocarburo, pero es más ventajoso utilizarlo sólo.

La solución de cromato de sosa que sirve para reextraer el cromo hexavalente del disolvente orgánico no presenta ninguna característica particular. Su concentración puede variar entre límites amplios y alcanzar valores tan elevados como 300 gramos de  $\text{CrO}_3$  por litro. Es

413619



tas soluciones proceden generalmente del tratamiento de los minerales de cromo (cromita). El mineral, mezclado - con un reactivo alcalino, sosa o carbonato sódico se lleva en un horno a una temperatura elevada, donde se forma el cromato de sosa sólido. La masa que sale del horno se recoge con agua, que hace pasar al cromato de sosa en solución. Esta última, una vez purificada, es directamente utilizable para la reextracción del cromo hexavalente de la solución orgánica, de acuerdo con el invento. Su concentración habitualmente de alrededor de 250 gramos por litro.

A continuación se describe la puesta en práctica del invento, con referencia a la única figura aneja - que representa esquemáticamente una instalación utilizable a este efecto.

En un aparato de extracción líquido-líquido del tipo mezclador-decantador que consta de 4 etapas, se hace circular a contracorriente, por una parte, procedente de la canalización 32, la solución residual que contiene compuestos del cromo hexavalente, y por otra parte, procedente de la canalización 33, el disolvente orgánico. El caudal relativo de las dos soluciones depende de la concentración en compuestos del cromo hexavalente de la solución residual, siendo el caudal del disolvente orgánico tanto más elevado respecto al de la solución resi-

413619



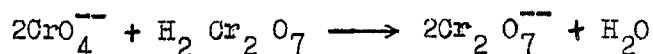
dual cuanto mayor sea la concentración en cromo hexavalente de esta última.

5 La extracción es muy rápida, y el tiempo de contacto entre la solución residual y el disolvente es corto. Esta situación favorece la buena conservación del disolvente. El índice de extracción del cromo hexavalente, expresado por el porcentaje de cromo que haya pasado al disolvente orgánico respecto al cromo presente en la solución residual, es superior al 95% y puede alcanzar del 99,7 al 99,9%. La concentración del disolvente orgánico en cromo hexavalente está comprendida entre 2 y 50 gramos, y generalmente entre 5 y 30 gramos de cromo por litro. La solución residual agotada es evacuada por la canalización 34. Su concentración en compuestos del cromo hexavalente es inferior a 150 mg/litro. Se puede arrojar a la alcantarilla después de neutralizarla, o, si su concentración en ácido sulfúrico es importante, utilizar se en otra fabricación que no exija un ácido puro.

20 El disolvente orgánico cargado de cromo hexavalente se envía por la canalización 35 a un mezclador de cantador 36 idéntico al mezclador 31, pero que no consta más que de una sola etapa. Una solución de cromato de so sa llega por la canalización 37 y circula por el aparato 36 a contracorriente del disolvente orgánico. El cromo -  
25 contenido en éste último pasa a la solución de cromato,



que se transforma en bicromato de acuerdo con la reacción.



El disolvente que sale del aparato 36 contiene todavía pequeñas cantidades de cromo hexavalente. Se lava, en un mezclador decantador 38 idéntico al aparato 36 y -- que igualmente no incluye más que una sola etapa, mediante una corriente de agua que llega por la canalización 39. La temperatura en el mezclador decantador 38 está comprendida entre 50° y 70° C, y preferentemente entre 60° y 65° C. La solución acuosa que sale del aparato por la canalización 40 se mezcla con la solución de cromato que llega por la canalización 37 al aparato 36. El disolvente que sale del aparato 38 por la canalización 33 contiene menos de 200 mg/l de cromo, y en general alrededor de 100 mg/l. Se reenvía directamente a la última etapa del extractor - 31.

La solución de bicromato sódico recogida por la canalización 41 tiene una concentración que llega hasta - 350 g/l expresada en  $\text{CrO}_3$ . Su contenido en cromo trivalente es inferior a 150 mg/l, expresado en Cr.

#### EJEMPLO

En una instalación análoga a la de la figura 1, se trata una solución residual procedente de una fábrica de ácido crómico, cuya composición es la siguiente:

$\text{Cr}^{6+}$ : 24,25 g/l.

413619



$\text{Cr}^{3+}$  : 0,50 g/l.

Acidez: 4,67 N

5 Esta solución se envía por la canalización 32 al extractor 31 con un caudal de 1 l/h. La canalización 33 recicla fosfato de tributilo con un caudal idéntico.

Se evacúa por la canalización 34 una solución agotada que no contiene más que 0,04 g/l de  $\text{Cr}^{6+}$  y 0,49 g/l de  $\text{Cr}^{3+}$ . El índice de recuperación de  $\text{Cr}^{6+}$  es del -- 99,7%.

10 En el extractor 36, se trata el fosfato de tributilo con una solución de cromato sódico conducida por la canalización 37. Procede de una instalación de lixi--viación de mineral de cromo tratado térmicamente en presencia de carbonato sódico. Su composición es la siguiente:

$\text{Cr}^{6+}$  : 126,7 g/l

$(\text{OH})^-$  : 2,6 N

Su caudal es de 0,202 l/h.

15 Al salir del extractor 36, el fosfato de tribu  
20 tilo es lavado a 62° C con una corriente de agua de 0,061 l/h, y por último se reenvía por la canalización 33 al - extractor 21 con una concentración en  $\text{Cr}^{6+}$  inferior a -- 120 mg/l.

25 La solución acuosa obtenida en 37 se añade a - la solución de cromato sódico y vuelve a salir del ex--

413619



tractor 36 por la canalización 31 con la siguiente concentración:

$\text{Cr}^{6+}$  : 180 g/l

$\text{Cr}^{3+}$  :  $\leq$  150 mg/l

5 Su caudal es de 0,265 l/h.

Luego se envía directamente a una instalación de cristalización del bicromato sódico, produciendo  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$ .

10 La presente solicitud, que corresponde a la --  
presentada en Francia, el 14 de Abril de 1972, bajo el --  
Nº 72 13.318, se acoge a los beneficios del Artículo 51  
del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15 REIVINDICACIONES

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

1ª.- Procedimiento de tratamiento de solucio--  
nes residuales que contienen compuestos de cromo hexava--  
lente con objeto de hacerlas no contaminantes, que con--  
siste en someter a dichas soluciones a una extracción lí--  
25 quido-líquido con ayuda de un disolvente orgánico insolu

ME

413619



ble en agua y en reextraer el cromo hexavalente disuelto en dicho disolvente orgánico con una solución acuosa, ca racterizado porque la solución acuosa utilizada para la reextracción del cromo hexavalente del disolvente orgáni  
5 co es una solución de cromato sódico y porque se recoge una solución concentrada de bicromato sódico de la que - eventualmente se hace cristalizar esta sal.

2ª.- Procedimiento de tratamiento de solucio--  
10 nes residuales que contienen compuestos de cromo hexava- lente.

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

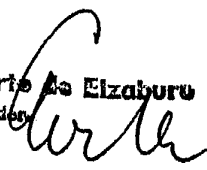
15 Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

18 MAYO 1973

Madrid.

P.A.

Alberto de Eizaburu  
Per Fedey

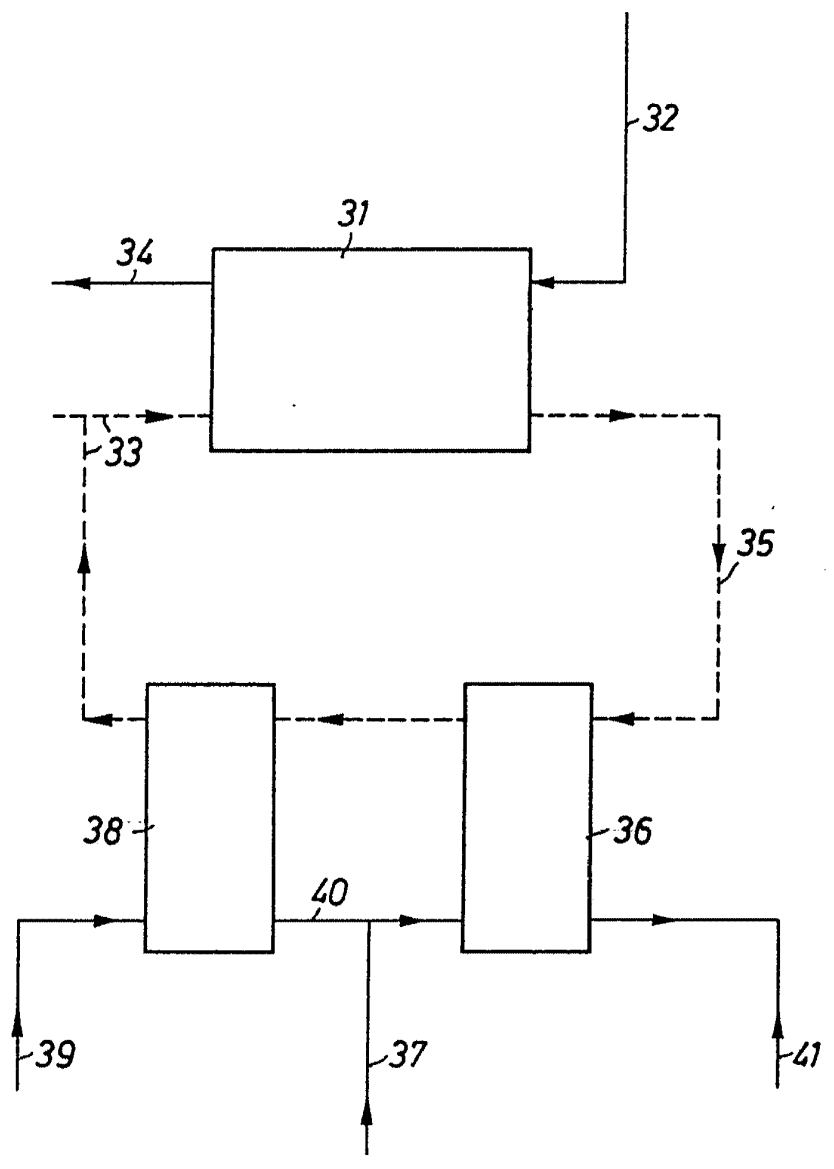


C G V  
4-5-73



413619

18 MAR 1972



Alberto de Elizaburu  
Per Fedet