

4 1 3 6 7 3



4 1 3 6 7 3

P.- 54.112

BB 514 (156/73)

F.c. 16-4-75

Int. Cl.²: C01G/C02C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION POR 20 años

a nombre de PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

sociedad anónima francesa

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

por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE SULFATO DE CROMO"

(Clase Internacional C01g)

11-6-73

-1-

413673



La invención se refiere a la preparación de cromo a partir de soluciones residuales que contienen compuestos de cromo hexavalente.

5 La extracción del cromo a partir 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 dicromatos, deja siempre soluciones residuales ricas en derivados de cromo y, en particular, derivados
10 de cromo hexavalente. Del mismo modo, las instalaciones de galvanoplastia desechan cantidades importantes de soluciones con contenido de cromo aún elevado, pero que ya no son utilizables.

Todas estas soluciones residuales tienen como
15 característica el estar cargadas de impurezas de todo tipo y, en particular, impurezas metálicas que hacen imposible su reutilización directa. Durante numerosos años, se ha preferido verter estas soluciones en los ríos, en lugar de purificarlas o de recuperar el cromo que
20 contienen las mismas. Sin embargo, los compuestos de cromo, y sobre todo los compuestos de cromo hexavalente, son contaminantes temibles, pues a la toxicidad del cromo se añade un poder oxidante elevado. La reglamentación actual limita la concentración en cromo hexavalente de los efluen-
25 tes líquidos vertidos en las corrientes de agua a un va-

413673



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. Así, se puede reducir el cromo hexavalente y precipitar el hidróxido de cromo $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Se conocen numerosos 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 una parte, el precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ es difícil de filtrar: es muy gelatinoso y exige la técnica del filtro-prensa. Además, por ser 10 muy impuro, no puede ser reutilizado económicamente; constituye así un efluente sólido cuyo almacenamiento 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. Encontrándose éste último en forma de aniones, una resina aniónica básica puede extraerlo selectivamente. La elución se efectúa por lavado de la resina con ayuda de una solución de sosa que se carga con cromato sódico lo bastante puro para ser reutilizado en la preparación de diversos 25

413673



5 compuestos. Cuando se desea preparar el sulfato de cromo, tal procedimiento presenta el inconveniente de conducir a un consumo importante de sosa y de ácido sulfúrico, dado que la solución de cromato sódico tiene que ser neutralizada por el ácido sulfúrico, y luego, después de la reducción, reacidificada por este mismo ácido.

10 En este campo, se ha descrito igualmente un procedimiento de elución-reducción de una resina aniónica que ha fijado previamente el cromo hexavalente, procedimiento según el cual se utiliza una solución sulfúrica de bisulfito de sodio NaHSO_3 . Según este procedimiento, se absorbe un anión sobre una resina cambiadora de aniones y se trata dicha resina con un agente químico susceptible de convertir el anión en un catión, siendo a continuación desorbido dicho catión de la resina, la cual queda, así
15 pues, regenerada.

20 Es preciso hacer observar que las cantidades de reactivos a utilizar son siempre necesariamente elevadas según este procedimiento, como se demostrará para los casos (1) de la producción de una solución de sulfato de cromo básico (basicidad 33), y (2) de la producción de una solución de sulfato de cromo neutro.

25 (1) En el caso en que se desea obtener un sulfato de cromo básico, de fórmula $\text{Cr} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{=SO}_4 \end{matrix}$, generalmente con una basicidad de 33² Schorlemmer, en particular para utilizarla

413673



puestos de cromo hexavalente disueltos en una solución acuosa por un líquido orgánico insoluble en agua, pero la aplicación de esta técnica al tratamiento de las aguas industriales utilizadas no ha sido posible hasta ahora a consecuencia de la inexistencia de procedimientos económicos para la reextracción del cromo hexavalente a partir de la solución orgánica. Para que un tal procedimiento sea económico, es preciso, en efecto, que dicho procedimiento conduzca directamente a un compuesto de cromo comercializable, es decir, a sales tales como el dicromato sódico. Por otra parte, el disolvente utilizado para efectuar la extracción debe no sólo poseer las propiedades habituales para este tipo de tratamiento, sino que debe presentar además una resistencia excelente a los agentes oxidantes, incluso en medio fuertemente ácido. En efecto, esta situación se encuentra con frecuencia, dado que las soluciones utilizadas que proceden de las instalaciones de galvanoplastia o las soluciones residuales de las fabricaciones de ácido crómico son soluciones fuertemente sulfúricas de ácido crómico.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento que permite suprimir la contaminación de las corrientes de agua por las soluciones que contienen compuestos de cromo hexavalente, con producción simultánea de sulfato de cromo. El procedimiento según la invención está

413673



5 basado en la recuperación del cromo hexavalente de estas soluciones, previamente fijado, bien sea sobre resinas cambiadoras de iones, o bien por un disolvente orgánico insoluble en el agua, por medios más económicos que los aplicados o propuestos con anterioridad, obteniéndose el sulfato de cromo trivalente de manera directa y sin consumo excesivo de reactivos, a partir de los iones de cromo hexavalente así fijados.

10 El procedimiento conforme a la invención es, por tanto, del tipo en el que, en primer lugar, se extrae y se fija el cromo hexavalente de la solución residual a tratar, por medios conocidos, en particular por puesta en contacto de dicha solución, sea con una resina cambiadora de iones, sea con un disolvente orgánico insoluble
15 en el agua, y luego se extrae de nuevo el cromo hexavalente así fijado por la resina o el disolvente orgánico, por puesta en contacto del agente de fijación con una solución acuosa; y se caracteriza por el hecho de que esta reextracción se lleva a cabo con ayuda de una solución
20 de dióxido de azufre en presencia de ácido sulfúrico para recuperar directamente una solución de sulfato de cromo.

25 Las soluciones residuales a las que se aplica la invención pueden tener composiciones muy variadas. En particular, además de los compuestos de cromo hexavalente, pueden contener un gran número de impurezas metálicas,

413673

20



5 como metales alcalinos y alcalinotérreos, hierro y metales de la familia del hierro, aluminio, magnesio, zinc, titanio, etc. Dichas soluciones pueden contener también cromo trivalente. Las composiciones exactas varían con el origen de estas soluciones. Es preciso citar en particular las soluciones desechadas por las instalaciones que tratan minerales de cromo o por las instalaciones de galvanoplastia.

10 La concentración de estas soluciones en compuestos de cromo hexavalente puede variar entre límites muy amplios. Normalmente está comprendida entre 0,01 y 200 g/l, expresados en CrO_3 , y con preferencia entre 0,1 y 30 g/l.

15 Para lograr un funcionamiento satisfactorio del procedimiento en el caso en que se fija el cromo hexavalente de la solución a tratar con ayuda de una resina cambiadora de iones, el pH de las soluciones residuales debe estar comprendido entre 0 y 6, y con preferencia entre 2 y 3. Cuando dichas soluciones contienen una gran cantidad de ácido libre, caso que sucede con gran frecuencia, deben, como ya se ha dicho, ser neutralizadas previamente hasta que su pH esté comprendido entre los límites arriba citados, pudiéndose efectuar esta neutralización con ayuda de una base de precio bajo tal como la cal. Por el contrario, cuando la extracción del cromo hexavalente de la

20

25

413673

20



solución residual inicial se realiza por puesta en contacto líquido-líquido de la solución con un disolvente orgánico insoluble en el agua, esta solución inicial puede ser utilizada como tal sin neutralización previa, aun cuando la misma sea fuertemente ácida. Esto representa una ventaja importante de este segundo método con relación al primero, dado que, cuando se debe efectuar una neutralización, por ejemplo con ayuda de cal como se ha dicho arriba, el sulfato de calcio precipitado debe ser separado por filtración, con las dificultades que ello entraña, y lavado para eliminarlo de la solución inicial y de los compuestos de cromo que lo impregnen eventualmente.

Para la extracción del cromo hexavalente de la solución inicial con ayuda de una resina cambiadora de iones, se puede utilizar una resina aniónica básica cualquiera; sin embargo, se prefiere utilizar resinas aniónicas débilmente básicas macrorreticuladas cuyas capacidades de fijación son elevadas y que resisten satisfactoriamente la oxidación. Se puede citar, por ejemplo, a este respecto, la resina vendida bajo la marca "Amberlite IRA 93", capaz de fijar hasta 160 g de compuestos de cromo hexavalente expresados en CrO_3 por litro de resina, reduciendo a menos de 1 mg por litro, al final del tratamiento, la concentración en compuestos de cromo hexavalente, ex-

413673



presados en CrO_3 , por litro de solución tratada. Estos rendimientos se obtienen únicamente cuando la resina se halla en la forma sulfato, es decir, cuando aquélla se ha saturado previamente con iones SO_4 , lo cual se realiza mediante el paso de una solución de ácido sulfúrico al 5% aproximadamente. Esta saturación tiene que ser hecha una sola vez, después de la utilización de una carga de resina nueva, devolviendo la elución regenerante según el procedimiento de la invención necesariamente la resina en esta forma.

10 Cuando se utiliza, para extraer el cromo hexavalente, la puesta en contacto con un disolvente orgánico insoluble en el agua, este disolvente, además de las cualidades exigidas para la extracción propiamente dicha, es decir, un coeficiente de reparto elevado y aptitud para separarse fácilmente de la solución acuosa, debe presentar una resistencia excelente a la oxidación, aún cuando el medio sea fuertemente ácido. Estas exigencias restringen mucho la elección de los disolventes convenientes.

15 Entre éstos, se utilizan con preferencia las aminas de cadena larga o ciertos fosfatos de alcohol. Como aminas de cadena larga se pueden citar las aminas secundarias, por ejemplo la puesta en el comercio por la Sociedad Rohm & Haas bajo la denominación "Amberlite IA 2"; las aminas terciarias, por ejemplo la vendida por la Sociedad General

20

25

413673



General Mills bajo el nombre de "Alamine 336"; los derivados de amonio cuaternario, por ejemplo el producto puesto en el comercio por esta última firma bajo 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 alcohólicas; para tener una insolubilidad satisfactoria en el agua, dicho número no debe ser inferior a 18. Las aminas no se utilizan solas, sino en estado de solución en un diluyente orgánico tal como xileno o hidrocarburos aromáticos de peso molecular más elevado, como el producto que se encuentra en el comercio bajo el nombre de "Solvesso". La concentración en amina de la solución puede estar comprendida entre 0,1 y 0,5 moles por litro, y con preferencia entre 0,1 y 0,2 moles/litro. Como fosfato de alcohol, se utiliza preferentemente el fosfato de tributilo, cuya resistencia a la oxidación es notable. Puede ser utilizado solo o en solución en un hidrocarburo, pero es más ventajoso utilizarlo solo.

Para recuperar en estado de sulfato de cromo trivalente el cromo hexavalente fijado por la resina o por el disolvente orgánico, se utiliza una solución sulfúrica que contiene un agente reductor capaz de llevar el cromo a la valencia tres. El cromo trivalente se encuentra entonces en estado de catión y se separa inmediatamente de la resina aniónica para pasar a la solución de elución, la cual

413673



5 debe ser ácida para mantener en estado disuelto el cromo reducido. Si la extracción del cromo hexavalente se ha efectuado con un disolvente orgánico, el cromo trivalente que resulta de la transformación por el empleo del agente reductor pasa inmediatamente a la solución acuosa, dado que es prácticamente insoluble en el disolvente orgánico.

10 Pueden utilizarse numerosos agentes reductores pero, si se quiere que el procedimiento presente interés económico, es preciso que aquéllos sean baratos y que no introduzcan ningún elemento perjudicial que sea preciso eliminar a continuación. Son particularmente convenientes el metanol, los residuos de la fabricación del azúcar (melazas y jarabes) y con preferencia el ácido sulfuroso o las soluciones acuosas de dióxido de azufre. Cuando se desea preparar el sulfato de cromo, el ácido empleado para la acidificación de la solución de elución es evidentemente el ácido sulfúrico. La solución es, por consiguiente, preferentemente una solución acuosa sulfúrica de dióxido de azufre; éste último se oxida a ácido sulfúrico en el curso de la reducción del compuesto de cromo hexavalente.

25 En el caso de la elución de una resina cambiadora de iones, el contenido inicial en ácido sulfúrico de la solución está comprendido con preferencia entre 2 y 20 g/l de H_2SO_4 ; su concentración en SO_2 representa un exceso de 2 a 15% con relación a la cantidad estequiométrica que co-

413673

20



corresponde a 3 moles de SO_2 por cada mol de H_2SO_4 . Cuando ha terminado la regeneración de la resina, ésta se halla saturada de iones $\text{SO}_4^{=}$ y está lista para el tratamiento de nuevas cantidades de soluciones residuales.

5 Después de cada saturación y después de cada regeneración, las cargas de resina se lavan con agua desmineralizada para desembarazarlas de las soluciones que las impregnan. Después de la fase de saturación, las soluciones de lavado se reúnen con las soluciones residuales a
10 depurar. Después de la fase de regeneración, las soluciones de lavado se reúnen con las soluciones de elución con vistas a su utilización ulterior.

 Cuando se trata de reextraer el cromo de una solución orgánica, en estado trivalente, se puede contar únicamente con la transformación del dióxido de azufre en ácido sulfúrico por oxidación para asegurar la presencia necesaria de este último compuesto en la solución acuosa, y se puede entonces operar añadiendo agua a la solución orgánica e inyectando el dióxido de azufre en la mezcla agitada,
15 formándose así la solución sulfúrica de dióxido in situ. Sin embargo, se puede utilizar naturalmente una solución sulfúrica de partida preformada, en la cual se disuelve el dióxido de azufre. La concentración de la solución sulfúrica puede alcanzar a 1 mol por litro, lo que corresponde
20 a un contenido que puede llegar a ser hasta de 25%, pero
25

413673

20



pueden utilizarse, bien entendido, soluciones más diluidas.

La puesta en práctica de la invención por los dos modos de realización posibles, se describe a continuación con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

5 La Fig. 1 es un esquema de una instalación de tratamiento de una solución residual que contiene cromo hexavalente por paso sobre una resina cambiadora de iones.

La Fig. 2 es un esquema análogo relativo al tratamiento de una tal solución por un disolvente orgánico.

10 En el ejemplo de la figura 1, se dispone de dos columnas A y B que están llenas, inicialmente, hasta la mitad de su altura aproximadamente, de una resina aniónica débilmente básica que se encuentra en la forma OH tal como es suministrada por el fabricante. Las válvulas intercaladas en las diversas tuberías de la instalación están dis-
15 puestas en las posiciones que mantienen abierto el circuito 2,3,4,5,8,9,10, A. Se introduce en el circuito la cantidad de agua deseada para realizar el tratamiento de la resina con objeto de hacerla pasar al estado de sulfato. Seguidamente, se disponen las válvulas para asegurar el paso a través del circuito cerrado 3, 4, 5, 8, 9, 10, A, 13, 14, 15, 16, B, 17, 3 (indicado por las flechas de trazo discontinuo), introduciéndose la cantidad deseada de ácido sulfúrico por 6, y se hace circular según este circuito cerrado
20 con ayuda de la bomba 9. Este tratamiento se efectúa con un
25

413673



pequeño caudal de solución, teniendo cuidado para dejar que la capa de resina se expanda libremente. La dilatación del lecho es efectivamente considerable, del orden de 20 a 40% según las resinas de que se trate. Este tratamiento puede durar varias horas. Una vez terminado dicho tratamiento, se vacían las columnas A y B por los conductos 10-18 y 19-20.

Las válvulas que establecen la circulación en las diferentes canalizaciones se colocan luego en las posiciones convenientes para asegurar el paso a través del circuito 21, 22, 13, A, 23, 15, 14, 24, B, 26, 16 (flechas de trazo continuo), y se envía por la canalización 21 la solución residual a tratar, llevada previamente al pH requerido. La solución circula, así pues, en primer lugar a través de la columna A y luego a través de la columna B, en la que se hace de arriba abajo, si bien es igualmente aceptable una circulación en sentido inverso. El caudal de la solución corresponde a una velocidad de 2 a 20 metros por hora, en las columnas supuestas vacías. La solución residual se vacía por la canalización 26. Cuando la columna A está saturada, es decir cuando la concentración de una muestra de la solución que sale de la misma, tomada en el punto 13, llega a ser próxima a la concentración de la solución de alimentación, se debe proceder a su regeneración. Se establece entonces, con ayuda de las válvulas convenientes

413673

20



tes, por una parte, el circuito 18, 27, 24, B, 16, 25, 26
(flechas de trazo continuo), enviándose así directamente
la solución de alimentación a la columna B y quedando ais-
lada la columna A; y, por otra parte, el circuito 2, 3, 4,
5 5, 8, 9, 10, A, 28, 29, 26. Se envía entonces por 2 agua
desmineralizada y se lava así la columna A por medio de
una corriente de agua que circula en el mismo sentido que
la solución a tratar, representando el volumen de agua in-
troducido de 2 a 12 veces el volumen de la solución conte-
10 nida en la columna. La solución de lavado se vacía por 18
y se mezcla con la solución a tratar, para ser enviada a
la parte superior de la columna B, estando prevista una
derivación (no representada) para este fin entre los puntos
18 y 21.

15 Una vez que se ha realizado este lavado, y para
proceder a la regeneración de la resina contenida en la
columna A, regeneración que va acompañada por la producción
de sulfato de cromo, se colocan las válvulas correspondien-
tes a la columna A en las posiciones respectivas que res-
20 tablecen el circuito 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, A, y se intro-
duce por 2 la cantidad de agua desmineralizada suficiente
para formar la solución de regeneración. Seguidamente, se
aisla el conducto de llegada 2 para establecer el circuito
cerrado 3, 4, 5, 8, 9, 10, A, 3 (flechas de trazo disconti-
25 nuo) en el que se hace circular, con ayuda de la bomba 9,

413673



la solución de regeneración formada por introducción en la corriente de agua, a su paso por el mezclador 5, de ácido sulfúrico que llega por la conducción 6 y de SO₂ gaseoso que llega por la conducción 7; esta circulación

5 tiene lugar de abajo arriba en la columna A, en la cual la solución de regeneración transforma el cromo hexavalente en cromo trivalente que reacciona con el ácido sulfúrico para formar sulfato de cromo en solución. La reducción del cromo hexavalente a cromo trivalente va acompañada por un desprendimiento de calor, siendo preciso

10 evitar toda elevación excesiva de temperatura que dé lugar a un riesgo de deterioro de la resina y de disminuir, o incluso de destruir, su capacidad de cambio. Esta exotermicidad limita a valores pequeños la concentración de la solución de elución. Para no tener que utilizar a continuación soluciones diluidas de sulfato de

15 cromo, es por lo que se realiza la regeneración de la columna por circulación en circuito cerrado de la solución eluyente. Esta, después de haber salido de la columna A por la vía 3, 4, recibe en 5 una solución concentrada de ácido sulfúrico y de SO₂ que se disuelve, siendo repetido este aporte de H₂SO₄ y SO₂ a medida que sea necesario para compensar las pérdidas debidas a la reacción. La solución pasa seguidamente a un cambiador de

20 calor 8 que lleva su temperatura a aproximadamente 20°C

25

413673

20



antes de volver a la columna A. La regeneración de la columna se da por terminada cuando aparece en 3 un ligero exceso de SO_2 . Se aísla luego el circuito 5, 8, etc.,..., para vaciar por 30 la solución neutra concentrada de sulfato de cromo que se ha formado. Es preciso observar que si, después de haber regenerado una columna de resina, la concentración en sulfato de cromo de la solución de elución es todavía muy pequeña, puede volver a utilizarse esta misma solución para regenerar una segunda columna u otras columnas, hasta que la solución haya alcanzado la concentración deseada.

Después de la regeneración, la resina está aún impregnada con una solución de sulfato de cromo cuya concentración puede ser elevada. Se procede entonces a un nuevo lavado con una corriente de agua desmineralizada en las mismas condiciones que anteriormente. La solución de lavado se mezcla después con la solución de elución.

Se ha representado una instalación que tiene únicamente dos columnas, pero se comprenderá que dicha instalación podría tener tres columnas o más, como lo muestran los comienzos de canalizaciones representados a la izquierda de la figura 1. Según los caudales de solución a tratar, cada columna puede ser reemplazada por un grupo de 2 ó 3 columnas montadas en paralelo. Mientras que una columna o un grupo de columnas se halla en regeneración, las otras

413673

20



dos se encuentran en saturación. Tales combinaciones son actualmente muy conocidas. Dichas combinaciones no forman parte de la presente invención.

5 La instalación representada en la figura 2 está destinada al caso en que la extracción del cromo hexavalente de la solución a tratar se efectúa por contacto líquido-líquido con un disolvente orgánico insoluble en el agua, tratándose en seguida este disolvente con una solución sulfúrica de un agente reductor, a saber, el dióxido de azufre.

10 Según se representa en la figura 2, en un aparato de extracción líquido-líquido 31 del tipo mezclador-decantador que comprende 4 etapas, se hace circular en contracorriente, por una parte la solución residual que contiene compuestos de cromo hexavalente procedente de la canalización 32; y por otra parte, el disolvente orgánico, procedente de la canalización 33. El caudal relativo de las dos soluciones depende de la concentración en compuestos de cromo hexavalente de la solución residual, siendo el caudal del disolvente orgánico tanto más elevado con relación al
15 de la solución residual cuanto más alta es la concentración en cromo hexavalente de esta última. La extracción es muy rápida y el tiempo de contacto entre la solución residual y el disolvente es corto. Esta situación es favorable para la buena conservación del disolvente. El grado de extracción del cromo hexavalente, expresado por el porcentaje
20
25

413673



de cromo que ha pasado al disolvente orgánico con relación al cromo presente en la solución residual, es superior al 95%, y puede alcanzar de 99,7 a 99,9%. La concentración del disolvente orgánico en cromo hexavalente está comprendida entre 2 y 50 g, y generalmente entre 5 y 30 g de cromo por litro. La solución residual agotada se vacía por la canalización 34. Su concentración en compuestos de cromo hexavalente es inferior a 150 mg/l. Puede ser vertida al alcantarillado después de neutralización, o bien, si su concentración en ácido sulfúrico es importante, puede ser utilizada en otra fabricación que no exija un ácido puro.

El disolvente orgánico cargado de cromo hexavalente se envía por la canalización 35 a un mezclador decantador 36 idéntico al mezclador 31, pero que comprende una sola etapa. En este aparato, se hace circular en contracorriente con el disolvente orgánico una solución acuosa sulfúrica de dióxido de azufre formada como se indica a continuación. Esta última solución reduce el cromo hexavalente a cromo trivalente, y éste último, no siendo prácticamente soluble en el disolvente orgánico, pasa de nuevo inmediatamente a la solución acuosa dando una solución neutra de sulfato de cromo que se recoge en 41.

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

413673

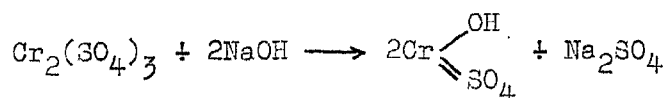
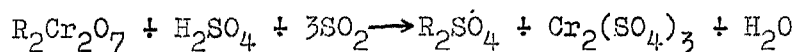
20



comprende igualmente una sola etapa, por medio de 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 preferiblemente entre 60 y 65°C. La solución acuosa resultante de este lavado abandona el aparato 5 38 por la canalización 40 que la dirige al aparato 36, y en la cual recibe por la canalización 37 una corriente de dióxido de azufre gaseoso que se disuelve en aquélla. La oxidación del dióxido de azufre por el cromo hexavalente en el aparato 36 entraña la formación de la cantidad necesaria de ácido sulfúrico. 10

A partir de las soluciones de sulfato de cromo obtenidas según la invención, se pueden hacer cristalizar diferentes sulfatos de cromo hidratados. Se pueden preparar así, por alcalinización, sulfatos básicos de cromo, o incluso preparar un alumbre de cromo de excelente calidad. 15

A título de comparación con las ecuaciones de reacción mencionadas anteriormente, se ve que, para la producción de sulfato de cromo básico de basicidad 33^a Schorlemmer por el procedimiento según la invención, se verifican las reacciones siguientes, en las que R designa la resina aniónica que ha fijado el cromo hexavalente: 20



III

413673

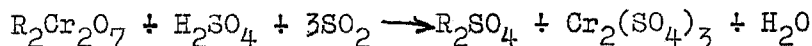
20



5 Con relación al sistema de ecuaciones de reacción I, se ve, por tanto, que se reduce en una tercera parte la cantidad de sosa y en una tercera parte también la cantidad de ácido sulfúrico a utilizar dado que, según la invención, únicamente se necesitan 2 moles de NaOH y 1 mol de H_2SO_4 por cada 2 moles de $CrOHSO_4$.

Asimismo, para la producción de sulfato de cromo neutro por el procedimiento de acuerdo con la invención, se lleva a cabo la reacción:

10



IV

15

Con relación al sistema de ecuaciones de reacción II, se ve que se reduce esta vez en un 100% la cantidad de sosa a utilizar y en un 60% la cantidad de H_2SO_4 a utilizar, dado que no se precisa utilizar cantidad alguna de sosa y que basta con 1 mol de H_2SO_4 por cada mol de $Cr_2(SO_4)_3$.

20

Los ejemplos numéricos que se dan a continuación ilustran la invención; y no poseen carácter limitativo alguno.

EJEMPLO 1

25

Extracción del cromo hexavalente por medio de una resina

413673

20



5 En un tubo de vidrio de 25 mm de diámetro interior que contiene 400 ml de una resina aniónica débilmente básica macrorreticulada, con grupos funcionales de amina terciaria (Amberlite IRA 93, de Minoc) en la forma OH, se hace pasar de abajo arriba y con un caudal de 10 h⁻¹ (volumen de solución por unidad de volumen de resina y por hora) una solución de ácido sulfúrico que contiene 52 g de H₂SO₄ por litro, a fin de llevar la resina a la forma sulfato.

10 Se hace pasar después por el tubo, en dirección descendente y con el mismo caudal, una solución que contiene 7 g/l de cromo en estado hexavalente y que tiene un pH de 2,5. Cuando la columna está saturada, se han fijado 78 g de cromo en el estado de Cr⁶⁺ por litro de resina.

15 Se procede entonces a un lavado con agua desmineralizada y luego a la elución de la resina utilizando una solución que tiene la composición siguiente:

20 SO₂ 16,5 g/l
H₂SO₄ 7,4 g/l

25 Se hace circular esta solución eluyente de abajo arriba con un caudal de 10 h⁻¹. La temperatura en el interior de la columna, que era inicialmente de 20°, se eleva entonces a 30-35°. Después del paso de 4 litros de esta solución

413673



eluyente, se lava de nuevo la resina con una solución de agua desmineralizada.

5 Se obtiene, con un rendimiento de 95% aproximadamente, una solución de sulfato de cromo que no contiene cantidad alguna de Cr hexavalente y que tiene un contenido en Cr de 6 g/l. La resina se encuentra de nuevo en la forma sulfato, y puede volver a ser utilizada directamente para tratar una nueva cantidad de solución de cromo hexavalente.

10 Es evidente que esta solución podría volver a ser cargada con SO_2 después de su enfriamiento, y servir para la elución de una nueva carga de resina saturada con cromo hexavalente. La recirculación realizada de un modo continuo con un sistema de refrigeración por intercambiador para disipar las calorías producidas, permitiría producir una
15 solución concentrada de sulfato de cromo.

EJEMPLO 2

Extracción del cromo hexavalente por medio de una resina

20 En una columna de vidrio idéntica a la del ejemplo 1 y que contiene 400 ml de la misma resina, se hacen circular en circuito cerrado, de abajo arriba, 1300 ml de una solución de H_2SO_4 de concentración 52 g/l durante 5 horas y a un caudal de $3,3 h^{-1}$ de tal modo que se hace pasar la resina a la forma sulfato. El volumen de la resina pasa a ser entonces de 552 ml, lo que corresponde a un aumento de volumen
25 del 38%

413673



Se hace pasar después sobre esta columna, de arriba abajo y con un caudal de $8,3 \text{ h}^{-1}$, una solución efluente que procede de una factoría de fabricación de derivados de cromo, que posee las características que se indican a continuación:

5

contenido de Cr^{6+} (expresado en CrO_3)	14,7 g/l
contenido de Cr^{3+}	0
contenido de SO_4	4,6
pH	2,50

10

La solución que sale de esta columna se envía, de arriba abajo igualmente, a una segunda columna idéntica a la primera y que contiene la misma cantidad de resina puesta igualmente en la forma sulfato. Al cabo de 2 horas y 20 minutos, la cantidad de solución enviada es de 7800 ml, y la solución que sale de la primera columna contiene 13,95 g/l de CrO_3 ; lo cual indica que la misma está prácticamente saturada.

15

20

La primera columna, que contiene entonces 156,5 g de CrO_3 por litro de resina, o sea en total 62,6 g de CrO_3 para un volumen de resina de 496 ml, se somete a un lavado descendente con un caudal de 10 h^{-1} , utilizando 1200 ml de agua desmineralizada.

25

Se procede después a la elución y reducción de es-

413673



ta columna en contracorriente, es decir en sentido ascenden-
te, haciendo circular a través de la resina, con un caudal
de $5,3 \text{ h}^{-1}$, una solución de sulfato de cromo neutro que pro-
viene de una operación anterior, a la que se han añadido áci-
do sulfúrico y SO_2 de tal manera que su composición sea la
5 siguiente:

	Cr^{3+} expresado en CrO_3	178,5 g/l
	H_2SO_4 libre	6,1 g/l
10	SO_2	12,8 g/l

La temperatura de esta solución a la entrada de
la columna es de 20°C y, a la salida, de 34°C al principio
y luego de 27°C al final de la elución. Después de 2 horas
15 y 20 minutos, el volumen de solución de elución utilizado
ha sido de 4930 ml.

El volumen de líquido eluido obtenido ha sido de
4880 ml. Su composición es la siguiente:

20	Cr^{3+} , expresado en CrO_3	175,5 g/l
	SO_2	0,74 g/l

Se procede luego al lavado de la columna en contra-
corriente, utilizando agua desmineralizada a la temperatura
25 de 20°C , a un caudal de $2,7 \text{ h}^{-1}$ y recogiendo por separado,

413673



a la salida de la columna, los volúmenes de solución por fracciones de 0,5 l.

5 El rendimiento de recuperación del cromo en forma de Cr^{3+} ha sido, respectivamente, de 93,5% para un volumen de agua de lavado utilizado de 1 litro, y de 94,9% para un volumen de agua de lavado de 2 litros.

10 Es evidente que podría alcanzarse un rendimiento superior utilizando un volumen de agua de lavado mayor; pero la solución de Cr^{3+} recuperada sería demasiado diluida para que la operación resultase económica.

15 Durante la reutilización en la operación de fijación siguiente de la columna así regenerada, se elimina el cromo que había quedado fijado y pasa a la solución efluente final, lo que no presenta inconveniente alguno, por encontrarse el cromo en estado de valencia $3+$.

En el efluente de la segunda columna dispuesta en serie con la primera, se ha encontrado un contenido de Cr^{6+} inferior a 1 mg/l.

EJEMPLO 3

20 Extracción del cromo hexavalente por medio de un disolvente orgánico

25 En un aparato de extracción líquido-líquido del tipo mezclador-decantador que comprende 3 etapas, se hace circular en contracorriente, por una parte, una solución de cromo hexavalente que contiene 3,9 g/l de cromo y que tiene una

413673

20



acidez de 0,277 N; y, por otra parte, un disolvente consti-
tuido por una solución en xileno de una dilaurilamina rami-
ficada de P.M. 384 (LA 2, de Rohm & Haas), de concentración
0,1 moles/litro. Los caudales de las dos fases son, respec-
5 tivamente, de 1,98 litros/hora para la fase acuosa, y de
1,62 litros/hora para el disolvente. La solución agotada que
sale de la última etapa de extracción contiene menos de 0,1
mg de cromo por litro, lo que equivale a un rendimiento de
recuperación del cromo superior a 99,9%.

10 En un tubo de vidrio de 35 mm de diámetro, provis-
to de un agitador que gira a 700 revoluciones por minuto, se
agitan enérgicamente 340 cm^3 de la solución orgánica obteni-
da en la operación anteriormente citada con 16 cm^3 de agua.
Se hace pasar a través de la mezcla y con un caudal de 0,10
15 litros/hora, una corriente de SO_2 gaseoso, sin interrumpir
la agitación. Al cabo de 10 minutos de agitación, durante cu-
yo tiempo la cantidad de SO_2 que se ha hecho pasar asciende
a 1,05 litros, el disolvente cambia bruscamente de color. Se
interrumpen al mismo tiempo la corriente de SO_2 y la agita-
20 ción, para dejar que se separen las dos fases por decantación.
La temperatura se ha elevado hasta 45°C aproximadamente.

Se recoge, por un lado, una fase orgánica incolora
y exenta de Cr y, por otro lado, una fase acuosa coloreada
en verde y constituida por una solución de sulfato de cromo
25 de concentración 96 g/l en Cr, y exenta de Cr^{6+} .

413673

20 JUN 1973



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el día 14 de Abril de 1972, bajo el Nº 72 13.317, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10 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:

15 1ª.- Procedimiento de preparación de sulfato de cromo a partir de soluciones residuales que contienen compuestos de cromo hexavalente, en el cual, en primer lugar se extrae y se fija el cromo hexavalente contenido en la solución residual a tratar, por medios conocidos, en particular por
20 puesta en contacto de la citada solución, bien sea con una resina cambiadora de iones, o bien con un disolvente orgánico insoluble en el agua, y luego se extrae de nuevo el cromo hexavalente así fijado por la resina o por el disolvente orgánico, por puesta en contacto del agente de fijación con una
25 solución acuosa, llevándose a cabo esta reextracción con ayuda de una solución de dióxido de azufre en presencia de áci-

mg

413673

20



do sulfúrico para recuperar directamente una solución de sulfato de cromo.

5 2ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual se extrae el cromo hexavalente de la solución a tratar por paso de ésta sobre una resina cambiadora de iones, caracterizado por el hecho de que la solución a tratar se lleva previamente a un pH comprendido entre 0 y 6.

10 3ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que se regenera la resina que ha fijado los compuestos de cromo hexavalente por medio de una solución acuosa que contiene de 2 a 20 g/l de ácido sulfúrico y una cantidad de dióxido de azufre que corresponde a una relación molar SO_2/H_2SO_4 comprendida entre 3,06 y 3,45.

15 4ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª ó 3ª, caracterizado por el hecho de que se lleva a cabo la regeneración de la resina hasta que ésta se encuentra en la forma sulfato, es decir saturada de iones $SO_4^{=}$.

20 5ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado por el hecho de que se regenera la resina que ha fijado los compuestos de cromo hexavalente por medio de una solución que circula en circuito cerrado entre el aparato que contiene la resina y un refrigerante, introduciéndose el ácido sulfúrico y el dióxido de azufre en dicho circuito cerrado delante del refrigerante, y retirándose la so-

25

m/c

413673

20 JUN



lución producida entre el aparato que contiene la resina y la introducción de los reactivos arriba indicados.

5 6^a.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a, en el cual se extrae el cromo hexavalente de la solución a tratar por contacto de ésta con un disolvente orgánico insoluble en el agua, caracterizado por el hecho de que se utiliza, para reextraer el cromo de dicho disolvente orgánico, una solución acuosa de dióxido de azufre, transformándose una fracción de éste último en ácido sulfúrico durante el lavado del disolvente orgánico.

10 7^a.- Procedimiento de preparación de sulfato de cromo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

20 JUN. 1973

P.A.

Alberto de Eizaburu
Per Fecón

ME



413673 FIG. 1

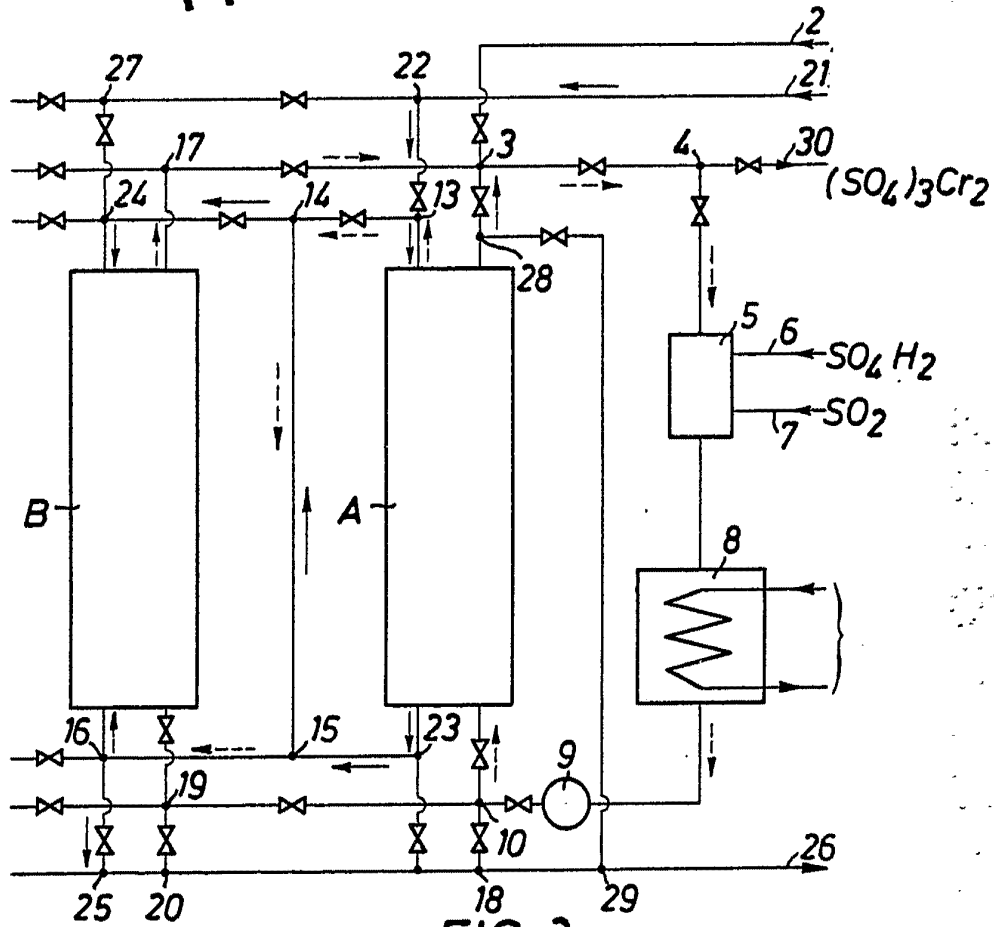
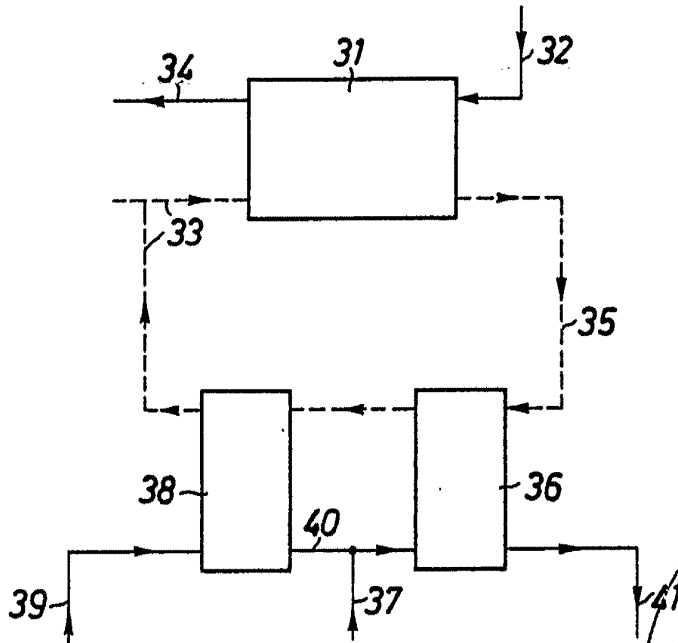


FIG. 2



Alberto de Eltaberni
Per l'ediz.