

Int. Cl.: Bold

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: NALCO CHEMICAL COMPANY.

RESIDENCIA: 2901 Butterfield Road, OAK BROOK Illinois,

ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: UN METODO PARA SEPARAR SELECTIVAMENTE

LOS IONES DE CROMATO.

Prioridad: Patente n.º del

1 La presente invención se refiere a un método de
eliminación de iones cromato de un agua que contiene una
gran cantidad de sólidos disueltos en total.

5 Los cromatos inorgánicos se emplean frecuente-
mente como materiales inhibidores de la corrosión en aguas
industriales, particularmente en sistemas de agua en circu-
lación para torres de refrigeración. Los cromatos se utili-
zan a veces sólo pero frecuentemente se emplean conjunta-
mente con fosfatos deshidratados molecularmente, actuando
10 la combinación como inhibidores de incrustaciones y de co-
rrosión para proteger los conductos metálicos y otras super-
ficies metálicas con las que entra en contacto el agua que
circula.

15 El agua utilizada como medio de refrigeración
en aplicaciones industriales lleva frecuentemente un eleva-
do contenido en sólidos disueltos, que exceden usualmente
las 1000 partes por millón aproximadamente. Cuando una torre
de refrigeración que ha sido tratada con inhibidores de co-
rrosión a base de cromato alcanza un cierto nivel de concen-
20 tración de sólidos disueltos, se acostumbra a descargar una
porción del agua y añadir agua de repuesto fresca con un con-
tenido menor de sólidos disueltos. Una descarga de agua de
refrigeración típica puede contener, por ejemplo, 20 partes
por millón de una sal de cromato y 1200 partes por millón
25 de otras sales disueltas tales como cloruro sódico, sulfato
cálcico, nitrato magnésico y similares.

30 Cuando tales aguas se descargan a cursos natura-
les de aguas o a sistemas de desagüe, la elevada concentra-
ción de cromato puede suponer un problema debido a las re-
gulaciones locales que regulan la naturaleza de los efluyen

1 tes que pueden descargarse. La presencia del elevado conte-
nido de sólidos disueltos, sin embargo, hace bastante difi-
cil la eliminación selectiva de los iones de cromato dejan-
do en la descarga las sales relativamente inocuas.

5 Se han hecho algunos intentos para utilizar re-
sinas de intercambio iónico en la separación de iones croma-
to de aguas residuales que contienen elevados niveles de só-
lidos disueltos en total pero sin demasiado éxito. En algu-
nos casos, las resinas tienen una clara tendencia a degradar-
se y algunas no son estables a la oxidación.

10 Además, cuando se utilizan materiales de inter-
cambio aniónico fuertemente básicos para este propósito és-
tos no tienen capacidades de carga particularmente elevadas
ni una buena eficacia en la regeneración.

15 La presente invención, por esto, se refiere a un
método de eliminar selectivamente iones cromato de agua que
contiene una gran cantidad de sólidos disueltos en total,
que se caracteriza por las etapas de acidificación de una
resina de intercambio aniónico debilmente básica y despues
20 el contacto de dicha agua con la resina acidificada para
llevar a cabo la separación selectiva de iones cromato a
partir del agua mencionada.

25 Las resinas debilmente básicas tienen la venta-
ja de proporcionar elevadas capacidades de carga, están me-
nos sujetas a la degradación orgánica y tienen una elevada
eficacia de regeneración. Otras ventajas de la invención se
señalarán en la siguiente descripción de los diferentes as-
pectos preferidos de la invención.

30 Las resinas de intercambio aniónico debilmente
básicas que proporcionan los mejores resultados en la prác-

1 tica de la presente invención son las macroporosas, que tie
nen diámetros de poro que varían entre 5 y 100 Angstroms o
más. Químicamente estos materiales pueden ser de diferente
5 constitución, pero deben contener una amina intermedia como
punto de intercambio. Se obtienen particularmente buenos re
sultados cuando la resina utilizada es una mezcla de ami-
nas secundarias y terciarias, ya que estas resinas son con-
siderablemente más estables a la oxidación que las resinas
que tienen puntos de reacción que consisten únicamente en
10 aminas primarias y secundarias.

Las mejores resinas encontradas para este obje
to son las de poliestireno-divinilbencenaminas que se pre
paran por nitración y subsiguiente reducción de copolíme-
ros estireno-divinilbenceno. Otros materiales que pueden
15 utilizarse de acuerdo con la presente invención son las re-
sinas de intercambio aniónico debilmente básicas tales como
los derivados amínicos de epíclorhidrina y polivinilpirro-
lidona.

Antes de ponerse en contacto con el agua que va
20 a ser tratada con la resina, se acidifica la resina por tra-
tamiento con ácido mineral diluido tal como ácido sulfúrico
o ácido clorhídrico para convertir al menos parcialmente
la amina en su forma ácida. No siempre es necesario que
la amina se trate con cantidades estequiométricas de ácido
25 suficientes para causar una completa conversión a la forma
ácido, sino que se pueden obtener resultados satisfacto-
rios utilizando una cantidad de ácido que varíe de aproxi-
madamente 10% a 100% de la cantidad estequiométrica.

El tratamiento se puede utilizar de la forma
30 usual haciendo pasar el agua a través de un lecho de partí

1 culas de la resina de intercambio aniónico debilmente básica.

5 Para ilustrar el efecto beneficioso de la acidificación de la resina se ha llevado a cabo un ensayo utilizando 140 ml de una resina de intercambio iónico debilmente básica (IRA-93, una poliestireno-divinilbencenammina suministrada por Rohm y Haas) en una columna de 1,25 cm (1/2 pulgada) de diámetro interno, con un lecho de 105 cm de alto (42 pulgadas) a velocidades de flujo de 63.560 l por 10 $2,8 \cdot 10^{-2} m^3$ (14.000 galones por pie cúbico). La siguiente tabla da los resultados obtenidos:

TABLA I

15	Forma iónica	pH de entrada	Velocidad de flujo g.p.m./pie cúb.	Capacidad lbs/pie cúb.	Salida media de CrO_4 p.p.m
	H_2SO_4	3,5	2,0 (7,56 l/2,8. $10^{-2} m^3$)	5,9 (2,67 kg/ $2,8 \cdot 10^{-2} m^3$)	< 0,1
20	H_2SO_4	3,5	1,0 (3,78 l/2,8. $10^{-2} m^3$)	6,2 (2,80 kg/ $2,8 \cdot 10^{-2} m^3$)	< 0,1
	H_2SO_4	4,5	1,0 (3,78 l/2,8. $10^{-2} m^3$)	4,9 (2,21 kg/ $2,8 \cdot 10^{-2} m^3$)	< 0,1
25	Amina libre	3,5	1,0 (3,78 l/2,8. $10^{-2} m^3$)	5,6 (2,53 kg/ $2,8 \cdot 10^{-2} m^3$)	10

30 El agua empleada en el anterior ensayo contiene 1400 partes por millón de sólidos disueltos totales (sulfato y cloruro de calcio, magnesio, sodio) más 49 partes por

1 millón de ión cromato.

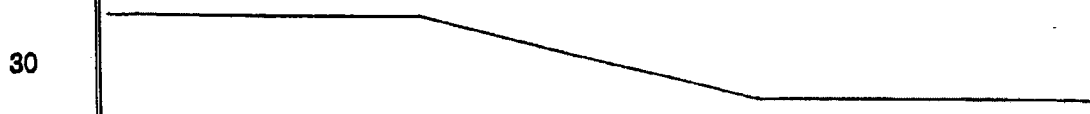
La temperatura de entrada se mantiene entre 23,89 y 29,44°C (75 y 85°F).

5 Las resinas se pueden regenerar por tratamiento con un álcali tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico o hidróxido amónico para eliminar los iones cromato.

Después de agotada, la columna que tiene una carga de 2,21 kg por $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ (4,9 libras de cromato por pie cúbico) se regenera con 560 ml de hidróxido sódico al 4%, que supone una concentración de 4,53 kg (10,3 libras) de hidróxido sódico por $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ (pie cúbico) de resina. Este gran exceso de hidróxido sódico se utiliza para asegurar una regeneración completa. Periódicamente, se toman muestras durante el contacto de una hora del hidróxido sódico con la resina. El cromato total eluido por el regenerante es de 2,32 kg (5,14 libras) por $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ (pie cúbico). De esto un 96% es eluido por los 420 primeros mililitros de regenerante.

20 Se obtienen los mejores resultados cuando se utiliza un pH de entrada de 3,0 a 5,0. Sin embargo, las resinas separan los iones cromato a valores más bajos del pH que 3,0 pero la estabilidad de la resina disminuye significativamente a estos valores del pH. La carga más elevada de la resina tiene lugar a un pH de entrada de 3,5. De aquí que el intervalo óptimo de valores de pH esté entre 3,0 a 3,5.

25 Se cree que las reacciones que intervienen son las representadas por las siguientes ecuaciones:



1
5
10
15
20
25
30

en el intervalo de aproximadamente 10 á 100 Angstroms.

4. Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el pH del agua que ha de ser tratada se ajusta a un valor de 3,0 a 5,0 antes del contacto de la misma con dicha resina.

5. Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el pH del agua que se trata se ajusta a un valor de 3,0 a 3,5.

6. Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la acidificación de la resina consiste en tratar dicha resina con ácido sulfúrico.

7. Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la acidificación de la resina consiste en el tratamiento de dicha resina con ácido clorhídrico.

8. Un método, según las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque dicha resina es una resina de poliéstero-divinilbencenamina.

9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: UN METODO PARA SEPARAR SELECTIVAMENTE LOS IONES DE CROMATO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de ocho páginas mecanografiadas,

Madrid, 24 Abril 1.975
BERNARDO UNGRIA
P.P.

