



ESPAÑA

19 ES 11 21
 Concedido el Registro de acuerdo
 con los datos que figuran en el
 sentido de la Ley de Patentes
 teniendo en cuenta el artículo 17.º

NUMERO	463.753
FECHA DE PRESENTACION	31.10 77

10 A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 76 32949			32 FECHA 2.11.76			33 PAIS Francia		
47 FECHA DE PUBLICIDAD			51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C01B, B01D			52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
24 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES NITRICOS DILUIDOS.								
71 SOLICITANTE (S) PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN.								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 25 boulevard de l'Amiral Bruix - 75116 PARIS - Francia.								
72 INVENTOR (ES) Jean-Pierre Guer; Antonie Floreancig y Jean Wojcik, todos de nacionalidad francesa los cuales han cedido sus derechos a la entidad solicitante.								
73 TITULAR (ES) El mismo solicitante.								
74 REPRESENTANTE DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU								

1 La presente invención se refiere a un procedimiento de
tratamiento de efluentes nítricos diluidos procedentes de
las fábricas de ácido nítrico o utilizadoras de este ácido,
por ejemplo las fábricas de tratamiento hidrometalúrgico del
5 cobalto o de los minerales uraníferos.

Los efluentes que contienen ácido nítrico e iones de
nitrato no pueden desecharse tal cual sin riesgo de contami-
nación por estos iones. Se han propuesto también numerosos
procedimientos de tratamiento de estos efluentes. Entre
10 estos se pueden citar el procedimiento descrito en la paten-
te francesa No. 2.087.565 a nombre de Commissariat à l'Energie
Atomique. Según este procedimiento el efluente se trata me-
diante hidróxido de calcio y el nitrato de calcio resultante
se trata mediante ácido sulfúrico; se obtiene así eventual-
15 mente amoniaco, sulfato de calcio que precipita y ácido ní-
trico. El procedimiento presenta el inconveniente de conducir
a una solución de ácido nítrico diluida, la cual no puede re-
cyclarse sin una concentración muy costosa.

Se han propuesto otros procedimientos, entre estos, el
20 procedimiento descrito en el artículo "Recuperación del áci-
do nítrico mediante extracción con disolvente", BIST (Com-
missariat à l'Energie Atomique), No. 185, Octubre de 1973.
Este procedimiento al hacer intervenir una extracción con
disolvente (el tributilfosfato) presenta el inconveniente
25 de conducir a un ácido nítrico diluido necesitando un gran
número de etapas de extracción.

Un objeto de la presente invención es una mejor valo-
rización de los efluentes nítricos diluidos.

La presente invención proporciona un procedimiento que
30 utiliza una extracción mediante disolvente que permite, con

1 un número de etapas poco elevado, recuperar los iones de ni-
trato contenidos en el efluente, en forma de nitrato de amo-
nio puro y el cual permite igualmente obtener, sin concentra-
ción, ácido nítrico concentrado. Otros objetos y ventajas de
5 la invención apareceran con la lectura de la descripción
dada a continuación.

Así como se ha mencionado, el procedimiento de la in-
vención utiliza la técnica de extracción mediante disolvente.
Para efectuar una extracción mediante disolvente sobre un
10 efluente nítrico diluido, es necesario tratar este efluente
mediante un ácido, tal como el ácido sulfúrico, que aporta
la acidez libre necesaria.

En toda la descripción, el término "efluente nítrico"
designa un efluente líquido que contiene ácido nítrico libre
15 y/o iones nitrato con los cationes correspondientes.

El procedimiento de la invención se basa sobre el des-
cubrimiento de la Firma solicitante que la asociación de un
disolvente del tipo esterfosfórico neutro y de un disolvente
del tipo amina de cadena larga permite extraer eficazmente
20 el ácido nítrico sin extraer el ácido sulfúrico y sin nece-
sitar un número elevado de etapas de extracción.

Los disolventes del tipo ester fosfórico neutro, en
particular el tributilfosfato (TBP) son conocidos como agen-
tes extractores del ácido nítrico. A este respecto, se puede
25 citar el artículo "La distribución de HNO_3 a bajas concentra-
ciones entre H_2O y TBP" de AERE HARWELL, HL M 2635, Mayo de
1975, páginas 1 a 13.

Los disolventes de este tipo tienen sin embargo un coe-
ficiente de extracción del ácido nítrico relativamente bajo.

30 Las aminas de cadena larga se conocen igualmente como

1 agentes de extracción del ácido nítrico, pero presentan el
inconveniente de poder extraer igualmente el ácido sulfúrico.

5 Resulta sorprendente comprobar que la mezcla de los
dos disolventes: éster fosfórico neutro más amina, permite
extraer eficazmente el ácido nítrico sin extraer el ácido
sulfúrico, mientras que el éster solo es poco eficaz, y que
la amina sola extrae simultáneamente los ácidos nítrico y
sulfúrico.

10 El procedimiento de la invención comprende las etapas
siguientes:

(a) tratamiento del efluente nítrico mediante el ácido
sulfúrico en cantidad por lo menos equivalente a los nitra-
tos.

15 (b) Extracción líquido-líquido de la solución resultan-
te de la etapa (a) mediante un agente de extracción consti-
tuido por la asociación de un éster fosfórico neutro y de
por lo menos una amina de cadena larga.

20 (b') Facultativamente, tratamiento del refinado acuoso
mediante cal que conduce eventualmente a una liberación de
amoníaco gaseoso, y a la precipitación de hidróxidos metáli-
cos y sulfato de calcio, de modo conocido en sí.

(b'') Facultativamente, lavado del disolvente cargado
de ácido nítrico.

25 (c) Re-extracción del disolvente cargado mediante amo-
niaco gaseoso o acuoso.

Por esto se obtiene una solución concentrada de nitra-
to de amonio sin sulfato y el disolvente regenerado que se
recicla en la etapa (b).

30 El nitrato de amonio obtenido puede, ya que no contiene
iones sulfato que reducirían su título en nitrógeno, ser
ventajosamente utilizado como abono. Este nitrato de amonio

1 puede igualmente ser tratado para obtener ácido nítrico con-
centrado, siendo las etapas del tratamiento las siguientes:

5 (d) Adición de cal, de forma conocida en sí, a la so-
lución concentrada de nitrato de amonio procedente de la
etapa (c); por esto se obtiene nitrato de calcio y amoniaco
que se recicla en la etapa (c).

10 (e) Tratamiento de la solución de nitrato de calcio
mediante ácido sulfúrico; por esto se obtiene ácido nítrico
concentrado directamente utilizable y sulfato de calcio que
precipita y que se separa por filtración.

15 (e') Facultativamente, lavado de la torta de filtra-
ción de sulfato de calcio mediante agua, lo cual conduce a
una solución de ácido nítrico diluido que puede reciclarse
en la etapa (c) para el lavado del disolvente cargado de
ácido nítrico.

El ácido sulfúrico de la etapa (a) puede introducirse
en el efluente a tratar, en el disolvente reciclado o en un
punto cualquiera de la parte de extracción.

20 El mencionado ester fosfórico neutro es preferentemen-
te el tributilfosfato (TBP).

Las aminas de cadena larga utilizables de acuerdo con
la invención se seleccionan entre las aminas secundarias y
terciarias, y preferentemente entre las alquilaminas que tienen
de 18 a 36 átomos de carbono.

25 Entre las aminas utilizables de acuerdo con la inven-
ción, las aminas terciarias son particularmente preferidas,
entre estas se pueden citar la trilaureilamina y la octilami-
na normal o ramificada.

30 El agente de extracción constituido por la asociación
amina(s)-ester fosfórico puede diluirse mediante un hidrocar-

1 buro aromático o parafínico poco soluble en agua y poco vo-
látil, por ejemplo el queroseno o el dodecano.

A título de ejemplo, el disolvente de la invención
contiene de 100 a 500 g/l de éster fosfórico, de 100 a 500
5 g/l de amina(s) en el diluyente considerado.

El lavado facultativo de la etapa (b") puede realizar-
se mediante la solución de ácido nítrico diluido procedente
de la etapa (e'), tal y como se ha explicado anteriormente,
así como por una solución efluente de nitratos alcalinos pro-
10 cedentes eventualmente de otra parte de la fábrica y que no
contienen impurezas como Fe^{3+} o SO_4^{--} .

La re-extracción del disolvente cargado de la etapa (c)
puede realizarse mediante amoniaco del cual una parte puede
por ejemplo proceder del tratamiento con cal del nitrato de
15 amonio que sale de la re-extracción, tal y como se ha expli-
cado más arriba; pero también puede realizarse por medio de
soluciones amoniacales disponibles a las cuales se ha añadi-
do amoniaco.

El presente procedimiento se describirá ahora haciendo
20 referencia a la figura adjunta que representa esquemática-
mente un ejemplo de instalación de tratamiento de efluentes
nítricos diluidos de acuerdo con la invención.

El efluente a tratar se introduce por (1), el ácido
sulfúrico se añade por (2), la solución resultante se intro-
duce por (3) en el aparato de extracción A donde el disol-
25 vente llega por (4). El refinado que sale de A por (5), y
que contiene iones sulfato y muy pocos iones nitrato, se
trata en el aparato B mediante cal introducida por (6). Se
libera amoniaco eventualmente por (7) y se obtiene por (8)
30 y por (9) por una parte sulfato de calcio precipitado, por

1 otra parte un efluente líquido prácticamente exento de iones
sulfato y nitrato.

5 El disolvente cargado de ácido nítrico que sale de A
por (10) se lava facultativamente en el aparato C mediante
la solución de lavado que llega por (11). Las aguas de lava-
do que salen de C por (3') se combinan facultativamente con
la solución del efluente tratado mediante H_2SO_4 que llega
a A por (3).

10 El disolvente cargado y lavado que sale de C se intro-
duce por (12) en el aparato de re-extracción D donde se tra-
ta mediante amoniaco que llega por (13), o bien una solución
de nitrato de amonio por ejemplo una solución sub-producida
disponible en una fábrica de tratamiento hidrometalúrgico
que llega por (13'). El lavado del disolvente cargado eli-
15 mina las impurezas contenidas en este último; algunas de
estas impurezas pueden en efecto precipitar en la re-extrac-
ción ulterior y hacer por esto esta operación delicada.

20 El disolvente regenerado que sale de D por (14) se re-
cicla al aparato de extracción A. La solución de nitrato de
amonio concentrada sale de D por (15). Esta solución de ni-
trato de amonio puederecuperarse tal cual, o bien puede ser
enviada en parte o en la totalidad al aparato E donde se
trata mediante cal introducida por (16). El amoniaco que se
libera de E por (13") se recicla hacia el aparato de re-ex-
25 tracción D. La solución de nitrato de calcio que sale por
(17) de E se introduce en el aparato F donde se trata median-
te ácido sulfúrico introducido por (18). El ácido nítrico
concentrado que sale de F por (19) se recupera y está listo
para ser utilizado de nuevo. El sulfato de calcio extraido
30 de F por (20) se lava en el aparato G mediante agua que llega

1 por (21). La solución de lavado que sale por (22) de G puede por ejemplo reciclarse por (11) en G, o bien por (22') en F.

5 Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

EJEMPLO 1

10 En la batería de extracción líquido-líquido A que comprende 4 etapas de extracción, 2 etapas de lavado C del disolvente cargado y 1 etapa de reextracción D, se hace circular a contra-corriente por una parte 5 l/h de un efluente nítrico procedente de una fábrica de elaboración de ácido nítrico, por otra parte, 2,5 l/h de un disolvente constituido esencialmente por tri-n-octilamina, de la Sociedad GENERAL MILLS, y de tributilfosfato diluido en el queroseno.

15 La composición del efluente nítrico a tratar por el disolvente después de la acidificación es:

HNO ₃	15,75 g/l
SO ₄	14 g/l
NH ₄	4,25 g/l

20 El disolvente que entra en la extracción (corriente 4) proviene de la etapa de re-extracción D y tiene por composición:

Alamina 336	205 g/l
Tributilfosfato (TBP)	200 g/l
NO ₃ ⁻	<0,5 g/l
Queroseno	csp

25 Después de la extracción de los nitratos, el refinado (corriente 5) contiene el sulfato de calcio y menos de 100 mg/l de ión nitrato después de la eliminación del amoníaco por la cal.

30

1 El disolvente que sale de A (corriente 10) y que contiene un poco de sulfato se lava en C mediante 0,1 l/h de una solución de nitrato de sosa de 30 g/l (corriente 11).

5 El ácido nítrico contenido en el disolvente lavado y extraído en D mediante 0,115 l/h de una solución amoniacal que contiene aproximadamente 185 g/l de NH_3 . El pH de la solución de nitrato de amonio que sale de D (corriente 15) se encuentra comprendido entre 8 y 8,5. Se obtiene así 0,130 l/h de solución a 780 g/l de nitrato de amonio conteniendo 1,5 g/l de sulfato o sea menos del 0,2% de sulfato con relación al nitrato. El nitrato de amonio se ha concentrado así aproximadamente 40 veces.

EJEMPLO 2

15 En la batería de extracción líquido-líquido A que comprende 4 etapas de extracción, 2 etapas de lavado C del disolvente cargado y 1 etapa de reextracción D, se hace circular a contracorriente por una parte 0,8 l/h de un efluente nítrico procedente de los pies de columna de purificación de las soluciones de nitrato de uranilo mediante tributil-fosfato, por otra parte 3,2 l/h de un disolvente constituido por una mezcla de ALAMINA 336 constituida esencialmente por tri-n-octilamina procedente de la Sociedad GENERAL MILLS, y tributilfosfato diluido en el queroseno.

25 La composición del efluente nítrico tratado mediante disolvente es:

30	HNO_3	120 g/l
	NO_3^- total	180 g/l
	Na	12 g/l
	Mg	8 g/l
	Fe	4 g/l

1 U < 20 mg/l
NH₄ 2 g/l

5 Antes de su entrada en las etapas de extracción A, se acidifica previamente este efluente (corriente 1) mediante ácido sulfúrico (corriente 2) en cantidad suficiente para desplazar todos los nitratos ligados a los cationes de la solución.

Se han utilizado 60 g de ácido sulfúrico al 100% por litro de efluente nítrico.

10 El disolvente que entra en la extracción (corriente 4) proviene de la etapa de re-extracción D y tiene por composición:

15	ALAMINA 336	205 g/l
	Tributilfosfato (TBP)	200 g/l
	NO ₃ ⁻	< 0,5 g/l
	Queroseno	csp

20 Después de la extracción de los nitratos, el refinado (corriente 5) contiene en forma de sulfato la mayor parte de los cationes de la solución entrante (1), el exceso de ácido sulfúrico introducido por (2) y menos de 100 mg/l de ión de nitrato.

25 El disolvente que sale de A (corriente 10) y que contiene algunas impurezas extraídas o arrastradas como los iones hierro y sulfato, se lava en C mediante 0,15 l/h de una solución de nitrato de sosa a 40 g/l (corriente 11), efluente procedente de la purificación del nitrato de uranio mediante el tributilfosfato.

30 El ácido nítrico contenido en el disolvente lavado se re-extrae a continuación en D mediante 0,7 l/h de una solución de nitrato de amonio a 170 g/l, aguas madres de preci-

1 pitación de diuranato de amonio obtenido en el procedimiento de purificación de los concentrados uraníferos mediante el tributilfosfato.

5 Se añade a esta solución amoniaco gaseoso en cantidad suficiente para que el pH de la solución de nitrato de amonio que sale de D (corriente 15) esté comprendido entre 8 y 8,5. Se obtiene así en (15) 0,74 l/h de una solución concentrada de nitrato de amonio de 416 g/l en nitrato de amonio, que contiene 2 g/l de sulfato o sea menos del 0,5% de ión de sulfato con relación al nitrato.

10 La solución nítrica ha sido concentrada por consiguiente aproximadamente 2,3 veces y purificada.

EJEMPLO 3

15 En este ejemplo, el disolvente cargado de ácido nítrico del ejemplo 1 que sale de (10) de la batería de extracción A obtenido en las mismas condiciones que en el ejemplo 1 se lava mediante una parte del ácido nítrico diluido (corriente 22) procedente del lavado de la torta de sulfato de calcio.

20 El disolvente lavado (corriente 12) se re-extrae a continuación mediante amoniaco gaseoso al 30% (corriente 13) cuya mayor parte proviene del reactor E. Se obtienen en (15) 0,21 l/h de una solución de nitrato de amonio de 740 g/l.

25 Esta solución se trata en E mediante 74 g/h de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y se recupera en (13') el amoniaco que se recicla en D.

30 La solución de nitrato de calcio (corriente 17) se trata en F mediante 102 g/h de ácido sulfúrico al 96%. Se obtiene en (19) 0,25 l/h de una solución de ácido nítrico 7M que puede re-utilizarse para el ataque de los concentrados uraníferos.

1 La corriente (20) de sulfato de calcio precipitado en F se filtra y lava en G y luego se tira. Una parte de las aguas de lavado se recicla en F, la otra parte (corriente 22) se recicla con el lavado del disolvente cargado (corriente 11).

5 Antes de tirarla, el refinado acuoso que sale de (5) se trata en (B) de un modo conocido mediante cal. El amoníaco liberado por la cal es arrastrado por el aire y se obtiene por una parte un efluente líquido el cual puede ser tirado y por otra parte un efluente sólido constituido esencialmente por hidróxidos metálicos y sulfato de calcio.

10 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1. Procedimiento para el tratamiento de los efluentes nítricos diluidos que comprende las etapas siguientes:

(1) tratamiento del efluente nítrico mediante ácido sulfúrico en cantidad al menos equivalente a los nitratos de los elementos contenidos en este efluente.

20 (2) extracción líquido-líquido de la solución resultante de la etapa (1) mediante un agente de extracción constituido por la asociación de un éster fosfórico neutro y por lo menos una amina de cadena larga.

25 (3) re-extracción del disolvente cargado mediante amoníaco, que conduce a una solución concentrada de nitrato de amonio puro y al disolvente regenerado que se recicla en la etapa (2).

30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el nitrato de amonio contenido se trata para dar ácido nítrico concentrado, comprendiendo además el mencionado tratamiento las etapas siguientes:

1 (4) adición de cal a la solución concentrada de nitrato de amonio.

5 (5) tratamiento de la solución de nitrato de calcio resultante de la etapa (4) mediante ácido sulfúrico, que conduce al ácido nítrico concentrado y a sulfato de calcio precipitado.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2 en el cual el mencionado éster fosfórico neutro es el tributilfosfato.

10 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 2 y 3 en el cual la mencionada amina de cadena larga es una amina terciaria que contiene de 18 a 36 átomos de carbono.

15 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 2 y 3 en el cual la mencionada amina de cadena larga es una amina secundaria que contiene de 18 a 36 átomos de carbono.

20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5 en el cual el mencionado agente de extracción se diluye mediante un hidrocarburo seleccionado entre los hidrocarburos aromáticos y parafínicos poco solubles en agua y poco volátiles.

7. Procedimiento según la reivindicación 6 en el cual el mencionado hidrocarburo está seleccionado entre el queroseno y el dodecano.

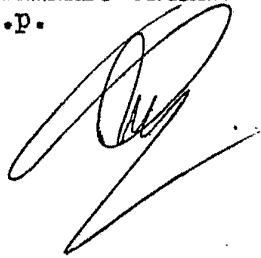
25 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 en el cual el efluente nítrico tratado proviene de las fábricas de elaboración de ácido nítrico o utilizadoras de este ácido en particular en hidrometalurgia por ejemplo las fabricas de tratamiento de los minerales uraníferos y de sus concentrados.

30 9. Se reivindica por último como objeto sobre el que

1 ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: PRO-
CEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES NITRICOS
DILUIDOS.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva que consta de catorce páginas me-
canografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 31 Octubre 1.977
BERNARDO UNGRIA
P.P.

10 

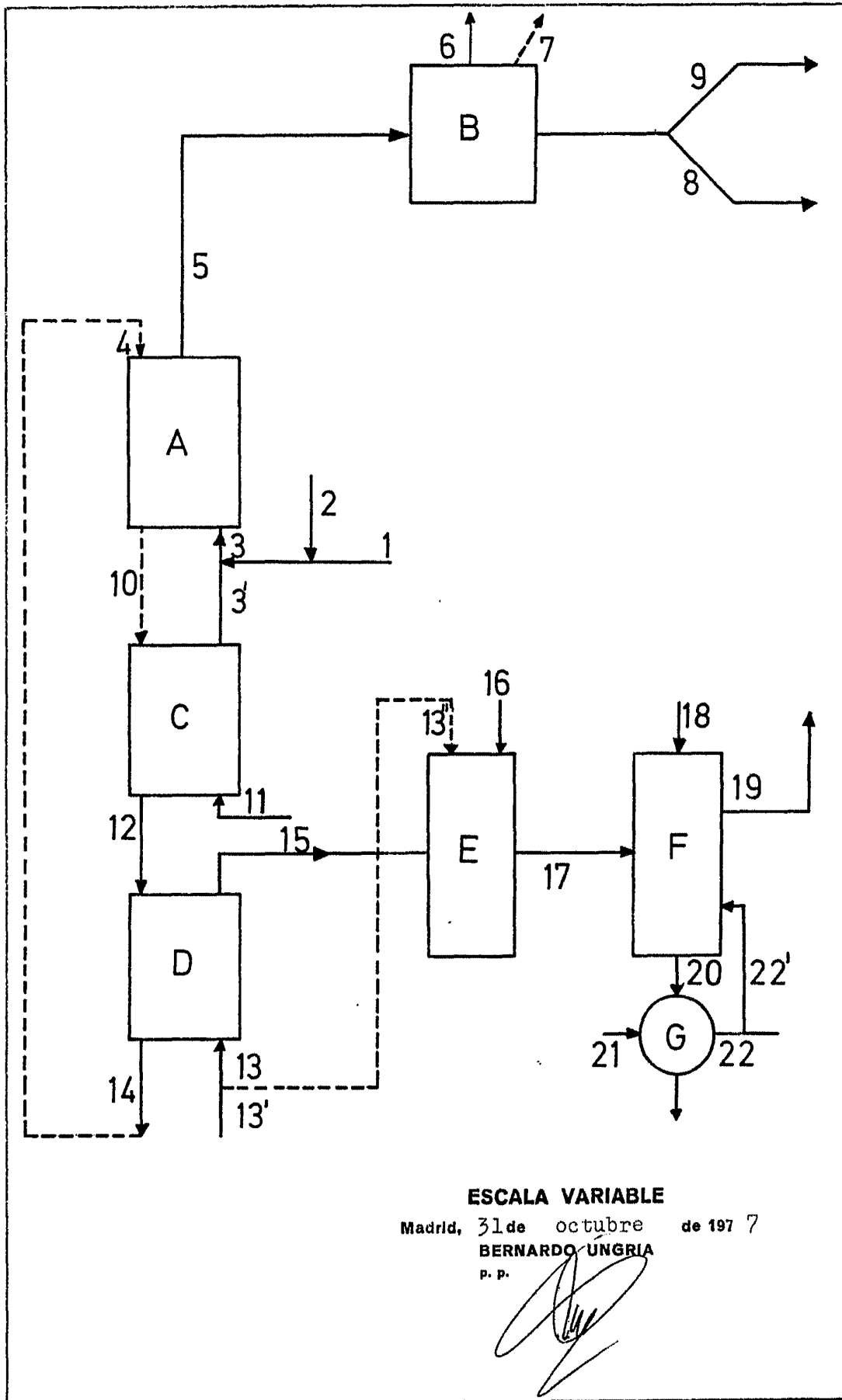
10

15

20

25

30



ESCALA VARIABLE

Madrid, 31 de octubre de 1977

BERNARDO UNGRIA

P. P.