

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A 1
	464.133	
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	8 NOV. 1977	

PATENTE DE INVENCION

*F.P. 20.VII.78*

⑬ PRIORIDADES: ⑭ NUMERO	⑮ FECHA	⑯ PAIS
740.016	8 Noviembre 1976	U.S.A.

⑰ FECHA DE PUBLICIDAD	⑱ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑲ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C14C	---

⑳ TITULO DE LA INVENCION

**"Método de tratamiento de residuos de tinería"**

㉑ SOLICITANTE (ES)

**Bradford H. JONES**

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

**85 Portsmouth Avenue, Stratham, New Hampshire, U.S.A.**

㉒ INVENTOR (ES)

**el propio solicitante**

㉓ TITULAR (ES)

㉔ REPRESENTANTE

**M. Curall Suñol**

740.016  
EX-US-II

UNE A-4 MOD. 3108

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

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUL. 1978

**POOR QUALITY**

Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de Bradford H. JONES, de nacionalidad norteamericana, domiciliado en 85 Portsmouth Avenue, Stratham, New Hampshire, U.S.A., por "Método de tratamiento de residuos de tenería", con prioridad de la solicitud norteamericana 740.016 de fecha 8 Noviembre 1976. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10. La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de residuos de tenerías que convierten pieles sin curtir en curtidos o cuero, - - - - -

15. En el curtido de cuero, las pieles se preparan primero por medio de tratamientos mecánicos y químicos para eliminar los conservantes, tales como la sal, el pelo y la carne residual y para rehumedecer las pieles. Tales operaciones se conocen en general como operaciones "Beamhouse" y producen cantidades substanciales de aguas residuales que contienen materia orgánica disuelta y suspendida, proceden-

te de las pieles, y productos químicos, utilizados en la preparación de las pieles. - - - - -

Las pieles así preparadas se someten entonces a tratamiento con varios compuestos curtientes para preservar la estructura de la piel e impedir la putrefacción. Se utiliza ampliamente cromo trivalente, típicamente sulfato de cromo básico hidratado. El cromo trivalente se prepara frecuentemente en la tenería por medio de la reducción de dicromato hexavalente con ácido sulfúrico y azúcar. El coste del cromo empleado en el curtido es uno de los costes importantes de fabricación. Se pierden cantidades substanciales que son arrastradas por las aguas residuales resultantes del curtido y son también arrastradas grandes cantidades con los desperdicios de cuero producidos como desechos de operaciones tales como recortado, regruesado, descarnado y similares. Tales pérdidas pueden ascender a tanto como dos tercios del cromo empleado en el procedimiento. Tales pérdidas son también un peligro para el ambiente dado que todos los iones de cromo son tóxicos, particularmente los iones hexavalentes. Una tenería típica que trate de 2.000 a 3.000 pieles por día perderá unas 2500 libras (aprox., 1125 kg) de cromo (como  $Cr_2O_3$ ) por día, un 50-60% en las aguas residuales y un 40-50% en los desechos de cuero. - - - - -

Los desechos sólidos de cuero que contienen cromo se han vendido hasta ahora para la conversión en fertilizante

- tes a precios que se aproximan al coste del transporte necesario. En general, los residuos líquidos procedentes de las operaciones Beamhouse y de curtido se han evacuado directamente a las aguas superficiales o se han combinado en un depósito de separación en donde la materia suspendida, ayudada usualmente por medio de la adición de agentes precipitantes o de flotación, forma un lodo húmedo que se saca y se echa en terraplenes. Los esfuerzos recientes para mejorar la manipulación de estos residuos se han concentrado en tratamientos secundarios y terciarios de los residuos líquidos procedentes de los depósitos de separación y del desaguado del lodo húmedo para reducir su volumen y retardar la separación de los materiales tóxicos, tales como el cromo de los mismos, por exposición a la intemperie y digestión anaerobia. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Se han incinerado, para el análisis, pequeñas muestras de cuero en hornos cerrados de laboratorio, a 600°C, se ha extraído cromo de la ceniza resultante con ácidos oxidantes peligrosos y se ha determinado la cantidad de cromo por titulación. Sin embargo, la eliminación a gran escala del lodo o de los desechos de cuero por incineración no se ha considerado práctica debido al coste, a las dificultades de quemar materia orgánica, incluyendo los olores resultantes, y debido a que las temperaturas de trabajo de los incineradores convencionales tienden a producir cantidades perjudiciales de cromo tóxico que son emitidas con los
- 20.
- 25.

gases de escape del horno. Los incineradores convencionales típicos trabajan a temperaturas de 1.400°F (aprox., 760°C) a 1.700°F (aprox., 925°C), o superiores. - - - - -

COMPENDIO DE LA INVENCION

5. Los objetivos de la presente invención incluyen la provisión de un procedimiento mejorado de manipular resíduos de tenería que minimiza los peligros ambientales, que es relativamente económico de funcionamiento, que utiliza el valor como combustible del material orgánico de tales resíduos y que recupera la totalidad o una porción substancial del cromo de los residuos para su reutilización o lo convierte a una forma estable con una reducción del 90-95% en volumen. - - - - -
- 10.

15. Si bien los sólidos residuales de tenería tratados según la presente invención pueden comprender lodo solo, incluyen preferentemente desechos de cuero, descartados hasta ahora, pero que contienen una cantidad substancial de cromo y que presentan valor como combustible, ya sea solos o preferentemente mezclados con el lodo. El lodo o mezcla de lodo y de desechos se desagua preferentemente, por ejemplo a 20-45% de sólidos en peso. Se prefieren los procesos mecánicos de desaguado, por ejemplo la compactación o la centrifgación. - - - - -
- 20.

El presente procedimiento comprende quemar canti-

- dades substanciales de residuos sólidos de tenería, por lo menos una tonelada por día, en la zona de combustión de un horno industrial a una temperatura controlada relativamente baja, inferior a unos 1.200°F (aprox., 650°C), preferentemente entre unos 800°F y 1.200°F (aprox., 425°C y 650°C) y más preferentemente entre unos 900°F y 1.000°F (aprox., 480°C y 540°C), para convertir el material orgánico en gases o una mezcla de carbón o carbono y gases, y para convertir el cromo en cenizas. La combustión a una temperatura relativamente baja evita substancialmente el desprendimiento perjudicial de cromo hexavalente en el efluente gaseoso, pero da lugar típicamente a la combustión incompleta del material orgánico. Por ello los gases se sacan de la zona de combustión y se someten a oxidación adicional para desodorizarlos antes de descargarlos a la atmósfera. Si se requiere, pueden emplearse también tratamientos adicionales de los gases, por ejemplo tratamientos para eliminar los óxidos de azufre. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

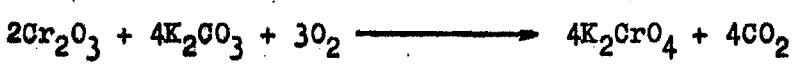
- El cromo empleado en el procedimiento de curtido se halla usualmente en el estado trivalente y puede recuperarse en esta forma de la ceniza de combustión por medio del empleo de temperaturas inferiores a unos 900°F (aprox., 480°C), por medio de evitar la presencia de carbonato básico u otros agentes oxidantes o por medio de ambas cosas. El óxido crómico así formado es estable, substancialmente insoluble y substancialmente libre de material orgánico. Puede
- 20.
- 25.

enviarse a fabricantes para la conversión en otros compuestos comerciales y se halla en una forma más segura y más compacta para el almacenaje o para echarlo en terraplenes. Para enviarlo a fabricantes o para echarlo, de esta forma, en terraplenes, el material orgánico original presente no precisa estar totalmente oxidado y puede ser carbonizado, por ejemplo, a temperaturas inferiores tales como de 600°F a 650°F (aprox., 315°C a 345°C) o a temperaturas superiores con insuficiente oxígeno para la combustión completa. Tal carbono puede proveer valor como combustible a un fabricante posterior y, dado que es inerte, puede estabilizar la ceniza contra la intemperie. - - - - -

5.  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
10.

Sin embargo, es en general preferible el cromo hexavalente dado que es soluble y que puede recuperarse para la reutilización en una tenería, adecuadamente equipada, y tiene un mayor valor económico para el ulterior tratamiento. Se sabe que el cromo trivalente se fusiona en cromo hexavalente o dicromato en presencia de carbonato básico según la ecuación: - - - - -

15.



20.

El anterior potasio puede ser substituido por otros cationes metálicos, por ejemplo sodio, calcio, etc., preferentemente metales alcalinos o alcalinotérreos, debido a su solubilidad y a su estabilidad térmica. Tales compuestos carbonato y cal pueden añadirse a los residuos de tenería cargados en

- el horno según se precise. Sin embargo, el lodo de tenería contiene frecuentemente suficiente carbonato a pH básico y no es necesario adicionarle más. En la incineración de desechos ácidos de cuero o de mezclas de residuos deben tomarse precauciones para asegurar la existencia de un contenido adecuado de carbonato y de un pH básico para evitar la descomposición del carbonato. El control del pH y las adiciones de carbonato son necesarios para producir un material cromado cuando se queman desechos de cuero solos. Si bien pueden emplearse temperaturas inferiores si se provee suficiente tiempo de oxidación se prefieren para el trabajo práctico temperaturas de unos 900°F a 1.000°F (aprox., 480°C a 540°C).
- 5.
- 10.

- Así puede utilizarse el mismo proceso de combustión en horno para fusionar cromo trivalente en el cromo hexavalente, más valioso, y el carbonato oxidante puede obtenerse del lodo de tenería sin costes adicionales. La baja temperatura de combustión es además ventajosa para evitar substancialmente la descomposición térmica del carbonato u otro agente oxidante y debido a que reduce la emisión de cromo hexavalente altamente tóxico en los gases de la chimenea. - - - - -
- 15.
- 20.

- El cromo hexavalente de la ceniza es soluble en agua y en los ácidos y puede recuperarse por lixiviación con tales disolventes. Los ácidos recuperan un porcentaje superior del cromo de la ceniza y se prefieren ácidos más
- 25.

fuertes que dan en general concentraciones más altas. Tales disoluciones pueden reutilizarse tal como se recuperan para preparar líquido curtiembre o pueden tratarse adicionalmente por filtración, lavado, concentración y similares, según se prefiera. - - - - -

5.

El valor económico del cromo recuperado es substancial y supera al coste de funcionamiento de los aparatos de recuperación, incluyendo la amortización del equipo. Por medio del uso de desechos de cuero y por medio de la concentración del lodo, el calor requerido para mantener el horno en su temperatura de funcionamiento puede proveerse en gran manera o substancialmente del todo a partir de la misma combustión de residuos y es posible una recuperación substancialmente neta de calor. Pueden emplearse, para completar la oxidación de los gases producidos por la incineración inicial a baja temperatura, tipos conocidos de hornos comerciales, tales como los que hacen pasar los gases de combustión en contacto con una sal fundida o los que someten los gases a ulterior combustión en un postquemador o en un lavador independiente de sales fundidas. Se prefiere un horno de sales fundidas. - - - - -

10.

15.

20.

Si bien los desechos de cuero, solos o mezclados con lodo después del desaguado, pueden quemarse como se ha indicado anteriormente, ventajosamente los desechos de cuero pueden molerse y utilizarse para facilitar la manipulación de los residuos líquidos. Los desechos de cuero molidos y

25.

- mezclados con el lodo antes del desaguado facilitan la eliminación del agua, mientras que su adición a los depósitos de sedimentación facilita la separación del lodo y la sedimentación en los depósitos. Además, pueden utilizarse desechos de cuero molidos como cuerpo filtrante sorcivo para el líquido separado del lodo, a fin de separar materia suspendida adicional y reducir o eliminar la necesidad de un tratamiento secundario o terciario de los líquidos. Normalmente es suficiente un cuerpo filtrante de desechos de cuero molidos. Sin embargo, los desechos pueden carbonizarse para formar un filtro de carbón activado, si se desea. Los desechos de cuero deben molerse para formar partículas a utilizar como cuerpo filtrante o para la adición a los depósitos de sedimentación, pero no deben molerse tan finamente que impidan la adecuada sedimentación en los depósitos de sedimentación o la adecuada circulación de líquidos a través del cuerpo filtrante. Es adecuado el tamaño de la arena gruesa, unos 0,6 a 1,2 milímetros de diámetro. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

20. En los planos: - - - - -

la Figura 1 es un esquema de flujo de la realización preferida de la presente invención que emplea sólidos residuales de tenería que son una mezcla de lodo concentrado y de desechos de cuero; - - - - -

la Figura 2 es una vista en sección vertical esquemática de un horno de sales fundidas adecuado para el uso en la práctica de la presente invención; y - - - - -

5. la Figura 3 es una sección vertical esquemática de un segundo tipo de horno industrial utilizable con la presente invención y que contiene un postquemador para el ulterior tratamiento de los gases de escape del horno. - -

10. Con referencia al esquema ilustrado en la Figura 1, se hacen pasar residuos líquidos indicados en 10 a un depósito de sedimentación o de flotación indicado en 12. La naturaleza y la cantidad de tales residuos y los diseños recomendados para los depósitos de sedimentación se describen, por ejemplo, en una publicación de septiembre de 1969, titulada "Activated Sludge Treatment of Chrome Tannery Wastes", de la A.C. Laurence Leather Company de South Paris, Maine, preparada bajo la concesión No. WPRD 133-01-68, programa 12120 de la Federal Water Pollution Control Administration, Departamento del Interior de Estados Unidos, y adquirible del Superintendent of Documents, U.S. Government

15. Printing Office. Los residuos líquidos 10 pueden estar compuestos por el líquido solo, procedente de las operaciones de curtido al cromo, pero preferentemente son una mezcla de tales aguas residuales de curtido con aguas residuales procedentes de las operaciones de Beamhouse que producen un precipitado de hidróxido de cromo. Si bien sólo el agua de cur

20.

25.

tido contiene cromo, ambos efluentes líquidos deben tratarse y se tratarán convenientemente en un solo sistema en el que los residuos ácidos de tenería y los residuos alcalinos de Beamhouse son por lo menos parcialmente autoneutralizantes. La sedimentación de material suspendido y la precipitación de parte del material disuelto se mejora en el depósito de separación por medio de la adición de agentes de sedimentación y precipitantes, tales como los desechos de cuero molidos indicados por la línea discontinua 19 o por medio de polímeros que son bien conocidos para estos fines. Es también conocida la separación contra utilización de principios de flotación. - - - - -

Después de la separación, se saca el lodo separado. Como se ilustra en 14, el líquido sobrenadante se extrae y preferentemente recibe uno o varios tratamientos adicionales para purificarlo antes de la descarga. Son bien conocidos los tratamientos secundarios y terciarios y los tratamientos recomendados se describen en la publicación anteriormente identificada. Alternativamente, puede reducirse o eliminarse la necesidad de tales tratamientos si se hace pasar el líquido a través de un cuerpo filtrante de desechos tratados de cuero, ya sean desechos molidos de cuero o desechos carbonizados de cuero, como se indica en 15. - - - - -

El lodo separado inicialmente del depósito 12 de sedimentación contiene normalmente de 85 a 95% de agua y es

tá demasiado húmedo para soportar una combustión. Si bien puede secarse en el horno, esto requiere adición de combustible y es preferible concentrarlo antes de la introducción en el horno. La concentración puede realizarse por evaporación, pero el lodo húmedo se desagua preferentemente de forma mecánica por compactación, centrifugación o similares.

5.

Se prefiere la compactación por medio del uso de un filtro prensa o de una prensa de cinta. Tal concentración del lodo o de la mezcla de lodo y de desechos molidos de cuero puede

10.

producir material que soporte la combustión, preferentemente con un 20-45% de sólidos en peso y, más preferentemente, 30-45% de sólidos. - - - - -

El lodo concentrado, indicado en 16, puede incinerarse por separado o bien los desechos 18 de cuero pueden incinerarse por separado, teniendo los desechos de cuero, típicamente, de 40 a 50% del cromo disponible para la recuperación y un alto valor como combustible. Sin embargo, los desechos ácidos de cuero se mezclan preferentemente con el lodo alcalino en uno o más de los procesos previamente descritos. - - - - -

15.

20.

Los sólidos residuales 20 de tenería se cargan en un horno industrial indicado en 22. El horno se hace trabajar a una temperatura relativamente baja, inferior a unos 1.200°F (aprox., 650°C), preferentemente entre unos 800°F y 1.200°F (aprox., 425°C y 650°C) y, más preferentemente, de unos 1.000°F (aprox., 540°C). El material incombustible,

25.

- que incluye el cromo trivalente, se reduce a una ceniza en el horno mientras que el material orgánico de los residuos se convierte en gases o en una mezcla de gases y de carbón o carbono, como se ha descrito previamente. A las bajas temperaturas empleadas, estos gases no son oxidados completamente y se sacan de la zona de combustión y se someten a ulterior tratamiento para completar la oxidación. Pueden someterse también a tratamientos adicionales para eliminar otros ingredientes perjudiciales. Empleando así la combustión a
5. baja temperatura para producir una ceniza y sometiendo el material orgánico y los gases resultantes a por lo menos dos etapas de oxidación, se minimiza el desprendimiento de cromo en los gases y puede quemarse el material orgánico para dar productos, principalmente  $CO_2$  y  $H_2O$ , que pueden enviarse a la atmósfera. La oxidación secundaria de los gases del
10. horno se indica en 24. - - - - -
- 15.

- Se saca del horno la ceniza 26 que contiene el cromo en forma trivalente o hexavalente, como se ha descrito anteriormente. El cromo hexavalente puede lixivarse de la misma en 28 para producir una disolución 29 de cromo, por medio de un disolvente lixivante del mismo. Pueden emplearse agua o ácidos acuosos, tales como ácido nítrico ( $NHO_3$ ) o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) o sus mezclas y el cromo puede recuperarse ya sea en forma diluida o concentrada, según se prefiera, para las operaciones de la tenería particu
20. lar que emplee el procedimiento. Si las operaciones de la
- 25.

tenería lo permiten, el cromo en disolución puede utilizarse en la forma obtenida como fuente de bicromato. Sin embargo, si se requiere, el cromo puede tratarse adicionalmente de cualquier manera adecuada, por ejemplo por concentración con calor o por purificación mediante filtración, precipitación, lavado, redisolución o similares. Normalmente es deseable la filtración. Puede también recuperarse el calor del horno. - - - - -

Una forma de horno industrial para la combustión a baja temperatura de residuos de tenerías se ilustra en la Figura 2. El horno comprende una cámara exterior 30 que contiene la sal fundida 32 en su fondo y una cámara interior 34 que tiene un fondo abierto definido por rebordes que están preferentemente introducidos por debajo de la superficie de la sal fundida 32. Un hogar metálico 36 está situado dentro de la cámara interior 34 y flota sobre la superficie de la sal fundida 32 o esté en contacto con la misma. El hogar 36 puede estar formado por una parrilla o por un cuerpo macizo que tenga aberturas periféricas, tales como hendiduras u orificios, que permitan el paso de gases a su través, y recoge la ceniza o residuo carbonizado que se produce en el horno. - - - - -

La cámara interior 34 tiene una entrada 38 de aire y la cámara exterior 30 tiene una salida 40 de aire en la que está situada una soplante 42. Se halla previsto un quemador 44 de combustible dentro de la cámara 34 para sumi

- nistrar calor al horno. Si se requiere, el quemador 44 puede hacerse trabajar durante todo el proceso pero normalmente se emplea para iniciar la combustión. Después de la iniciación, la temperatura se mantiene en gran parte o totalmente por medio del calor de combustión de los residuos 20.
5. A fin de controlar la temperatura, puede controlarse el caudal de aire que entra en la cámara 34 o puede proveerse el horno de una camisa de refrigeración o de un intercambiador térmico (no ilustrado). - - - - -
10. En servicio, el horno ilustrado en la Figura 2 se hace trabajar por activación de la soplante 42 que crea un vacío parcial dentro de la cámara 30 que eleva algo el nivel de la sal fundida entre las cámaras interior y exterior. El aire es aspirado a través de la entrada 38 hacia la cámara interior 34, se introducen sólidos residuales 20 en la corriente de aire y se incineran en la zona de combustión inicial definida por la cámara 34 encima del hogar 36, con o sin suministro de calor por parte del quemador 44, y la ceniza o residuo resultante 26 se recoge en el hogar 36.
15. Los gases resultantes de la combustión pasan a través de las aberturas del hogar 36, burbujean a través de la sal fundida 32 y luego pasan a través de la salida 40 de los gases. Dado que el horno se hace trabajar a temperatura relativamente baja, los productos gaseosos de la combustión del material orgánico de los residuos 20 no se oxidan completamente en la zona de combustión de la cámara 34 y son sometidos

- dos a una oxidación catalítica adicional en caliente, al pa  
sar a través de la sal fundida 32 y/o en contacto con la mis  
ma. La sal fundida completará normalmente la oxidación de  
los gases pero, si se desea, puede proveerse a la oxidación  
adicional o a otros tratamientos. Pueden añadirse sales al  
calinas, tales como cal o hidróxidos de metal alcalino, car  
bonatos y similares a la sal fundida 32 para que reaccionen  
con los gases ácidos, tales como los óxidos de azufre, y  
los eliminen. - - - - -
- 5.
10. Los hornos de sales fundidas son conocidos y se describen por ejemplo en las patentes US 3.766.087, 3.642.583 y 3.647.358 y la descripción de éstos se cita aquí a título de referencia. Puede emplearse cualquier sal adecuada que se funda a la temperatura del trabajo del horno, por ejemplo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o cualquiera de las mezclas reveladas en las mencionadas patentes. La sal fundida se hallará normalmente a la misma temperatura que la zona de combustión del horno pero, si se desea, dicha temperatura puede elevarse o bajarse por medio del uso de elementos auxiliares de calentamiento o de refrigeración (no ilustrados). Para la puesta en marcha inicial, la sal se funde por medio de elementos externos de calentamiento, tales como la resistencia calefactora 46 o por medio del quemador 44. - - - - -
- 15.
- 20.
25. Una forma alternativa de horno conocido se ilustra esquemáticamente en la Figura 3. Este horno comprende una cámara 50 de combustión que tiene una parrilla 52 sobre la

que se recoge la ceniza o los residuos carbonizados. Se aspira aire hacia el interior de la cámara 50 de combustión del horno a través de la entrada 56, se introducen en incineran sólidos residuales 20 de tenería y los gases resultantes se hacen pasar a través de un postquemador 60 por medio de una soplante 62. Si se desea el postquemador 62 puede ser substituido por un lavador independiente de sales fundidas que trabaje a temperatura inferior. La cámara 50 de combustión tiene un quemador 62a para iniciar la combustión y, si es necesario, mantener la temperatura de combustión, definiendo la cámara 50, encima de la parrilla 52, la zona inicial de combustión. Este horno se hace trabajar también a baja temperatura como se ha definido anteriormente y los gases de escape, oxidados incompletamente, se someten a un tratamiento adicional de oxidación en el postquemador 60 que se hace trabajar preferentemente a una temperatura superior, por ejemplo a una temperatura superior a unos 1.400°F (aprox., 760°C) y preferentemente de 1.700°F (aprox., 925°C) o superior. Para la combustión a las temperaturas más altas se requieren normalmente forros resistentes a las llamas. Sin embargo, tales forros no se refieren a unos 1.000°F (aprox., 540°C) y la baja temperatura de la combustión inicial proporciona así la ventaja adicional de una construcción simplificada y menos cara para la cámara principal 50 de combustión de la Figura 3 o para las cámaras 30 y 34 de la Figura 2. - - - - -

En un ensayo, la ceniza del horno, que contenía

- cromo hexavalente fusionado, se lixivió con ácido nítrico acuoso 0,1 N a temperatura ambiente. La disolución resultante se filtró y se obtuvo una disolución al 1% en peso de dicromato hexavalente con un rendimiento superior al 80% del cromo originalmente presente en los sólidos residuales de tenería. Con una concentración adecuada por evaporación, por ejemplo al 10% en peso, la disolución de dicromato obtenida puede reutilizarse en la tenería por reducción con ácido sulfúrico y azúcar. Mientras el volumen sea suficiente para lixiviar substancialmente la totalidad del cromo de la ceniza o pueda recircularse el ácido se prefiere ácido nítrico más fuerte, por ejemplo 1,0 N a elevada temperatura, para aumentar el rendimiento y minimizar las necesidades de concentración. Pueden emplearse otros líquidos lixiviantes adecuados que disuelvan al cromato, con o sin reducción. Los ensayos subsiguientes han logrado extraer substancialmente la totalidad del cromo de la ceniza. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Si bien el cromo recuperado en disolución como se ha descrito aquí está listo para el uso inmediato en operaciones adicionales de tenería, el cromo puede recuperarse, si se desea, para otros usos. Por ejemplo, puede reducirse el cromo en disolución a metal por electrólisis o por reacción química y utilizarse para aplicaciones metalúrgicas. -
- 20.

- La expresión "temperaturas de trabajo de la zona de combustión" de los hornos aquí descritos designa la temperatura media de equilibrio en la cámara de combustión en-
- 25.

cima de la parrilla u hogar. En los preferidos hornos de sales fundidas esta temperatura será igual que la temperatura de la sal fundida a la que se mantiene la temperatura del baño de sal por medio del calor de la cámara de combustión.

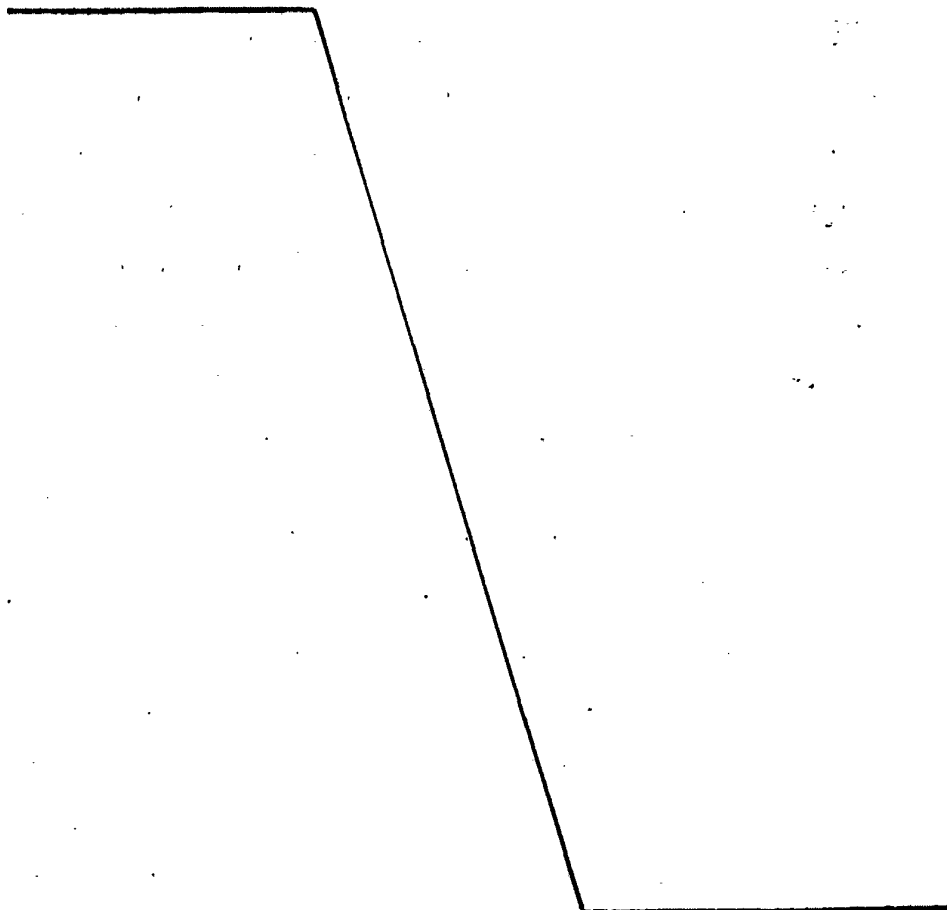
5. En otros hornos, tales como la cámara 50 de combustión, o un baño de sales fundidas sometido a calentamiento o enfriamiento forzados adicionales, la temperatura se determina como media aritmética de cierto número de lecturas tomadas a espaciados iguales a través de la cámara, tomándose suficientes lecturas para obtener un valor medio que no varíe notoriamente por promedio de un número mayor de lecturas. Así, por ejemplo, pueden tomarse lecturas en el centro aproximado de cada pie cúbico (1 pie cúbico equivale a unos 28 l) del espacio cerrado del interior de la cámara, se suman las lecturas y la suma resultante se divide por el número de lecturas. Deben evitarse lecturas en puntos que estén en contacto con las llamas o con el aire fresco entrante. Para hornos que tengan temperaturas relativamente uniformes son necesarias muy pocas lecturas. - - - - -
- 10.
- 15.
20. Anteriormente, faltando un procedimiento adecuado y económico de quemar los residuos de tenería y de recuperar cromo se han recogido, en vertederos y zonas de almacenaje, grandes cantidades de residuos. Tales residuos almacenados pueden también tratarse por medio del presente procedimiento para proporcionar una fuente de material crómico o cromato que empieza a escasear. Tal tratamiento reduce tam-
- 25.

bién la posibilidad de más daños al ambiente. - - - - -

Debe entenderse que la anterior descripción se ha dado con fines de ilustración y que la invención incluye todos los equivalentes y modificaciones que se hallan dentro del alcance de las reivindicaciones anexas. - - - - -

5.

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

- 1.- Método de tratamiento de residuos de tenería, particularmente para tratar sólidos residuales que contienen cromo trivalente y material orgánico, recuperándose cromo de los mismos, caracterizado porque comprende: - - - - -
5. (a) quemar por lo menos una tonelada diaria de dichos residuos en la zona de combustión de un horno industrial a una temperatura inferior a unos 1200°F (aprox., 650°C) en presencia de suficiente álcali para oxidar la mayor parte de dicho cromo a cromo hexavalente en la ceniza del horno y para convertir por lo menos una porción de dicho material orgánico en gases, - - - - -
10. (b) sacar dichos gases de la zona de combustión y someterlos a ulterior oxidación; y - - - - -
15. (c) sacar dicha ceniza del horno y recuperar dicho cromo hexavalente de la misma. - - - - -
20. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha temperatura es de entre unos 800°F (aprox., 425°C) y 1200°F (aprox., 650°C) y dicho cromo hexavalente se recupera por lixiviación con un disolvente del mismo que es inerte con respecto al óxido crómico trivalente. - - - - -
- 3.- Método según la reivindicación 2, caracteriza

do porque dicha temperatura es de entre unos 900<sup>o</sup>F (aprox., 480<sup>o</sup>C) y unos 1000<sup>o</sup>F (aprox., 540<sup>o</sup>C) y porque se oxida más de unos 80% del cromo trivalente de dichos residuos a cromo hexavalente en dicho horno y se recupera. - - - - -

5, 4.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque dichos sólidos residuales comprenden desechos de cuero curtido al cromo. - - - - -

10, 5.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque una porción de dichos desechos de cuero comprende un cuerpo filtrante gastado de desechos molidos, a través del cual se ha filtrado líquido residual de tenería. - - -

15, 6.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque dichos sólidos residuales comprenden un lodo alcalino que contiene cromo, separado del residuo líquido de tenería. - - - - -

20, 7.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas adicionales preliminares de separar lodo alcalino que contiene cromo del residuo líquido de tenería y desaguar parcialmente dicho lodo, comprendiendo dichos sólidos residuales de tenería una mezcla húmeda de dicho lodo y de dichos desechos de cuero que tiene más de unos 20% en peso de sólidos. - - - - -

8.- Método según la reivindicación 7, caracterizado

do porque dichos desechos de cuero se añaden a dicho lodo antes del desaguado. - - - - -

5. 9.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos gases se someten a ulterior calentamiento en un postquemador a una temperatura superior a unos 1400°F (aprox., 760°C). - - - - -

10. 10.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho horno es un horno de sales fundidas y dichos gases se someten a ulterior oxidación por contacto con la sal fundida caliente, mezclándose dicho álcali con los residuos externamente respecto a la sal fundida. - - - - -

11.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho disolvente es un ácido acuoso. - - - - -

15. 12.- Método según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho disolvente es ácido nítrico o sulfúrico.-

13.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque por lo menos una porción de dicho álcali es carbonato. - - - - -

20. 14.- Método según la reivindicación 13, caracterizado porque dichos sólidos residuales de tenería comprenden una mezcla de lodo alcalino que contiene carbonato y de desechos de cuero curtido al cromo. - - - - -

15.- Método según la reivindicación 14, caracterizado porque dicha mezcla contiene una proporción de dicho lodo alcalino suficiente para suministrar substancialmente todo dicho álcali. - - - - -

5. 16.- Método de tratamiento de residuos de tenería, para eliminar residuos de tenería líquidos y sólidos que contienen cromo trivalente y material orgánico, con el fin de minimizar la contaminación ambiental y recuperar cromo de los mismos, caracterizado porque comprende: - - - - -

10. (a) proveer en un depósito de separación una mezcla de líquidos residuales alcalinos (de operaciones "beamhouse") y de disolución crómica curtiembre gastada; - -

(b) separar de dichos líquidos un lodo alcalino que contiene dicho cromo trivalente; - - - - -

15. (c) desaguar parcialmente dicho lodo; - - -

(d) mezclar dicho lodo con desechos de cuero curtido al cromo, teniendo la mezcla por lo menos unos 20% en peso de sólidos; - - - - -

20. (e) quemar por lo menos una tonelada diaria de dichos sólidos mezclados en la zona de combustión de un horno industrial a una temperatura de entre unos 800°F (aprox., 425°C) y unos 1200°F (aprox., 650°C) en presencia de suficiente álcali para oxidar la mayor parte de dicho



cromo trivalente a cromo hexavalente en la ceniza y por lo menos una porción de dichos materiales orgánicos a gases; -

(f) sacar dichos gases de la zona de combustión y someterlos a ulterior oxidación; y - - - - -

5. (g) recuperar dicho cromo hexavalente de la ceniza por lixiviación con un disolvente del mismo que es inerte con respecto al óxido crómico trivalente. - - - - -

10. 17.- Método según la reivindicación 16, caracterizado porque por lo menos una porción de dicho álcali es carbonato contenido en dicho lodo y substancialmente todo dicho cromo trivalente se oxida en el horno y se recupera. -

15. 18.- Método según la reivindicación 16, caracterizado porque comprende las etapas adicionales de filtrar líquido de dicho depósito de sedimentación a través de un cuerpo filtrante sorcivo de desechos de cuero molido y quemar el desecho de cuero gastado procedente de dicho cuerpo filtrante en dicho horno. - - - - -

20. 19.- Método según la reivindicación 16, caracterizado porque el calor de combustión de dicho residuo suministra substancialmente la totalidad del calor necesario para hacer trabajar el proceso después del calentamiento inicial. - - - - -

20.- "METODO DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS DE TENE-

RIA". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiseis hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

5.

BARCELONA, 8 NOV. 1977

P.A. M. CURELL SUÑOL

*Curell*

*X*

maf.

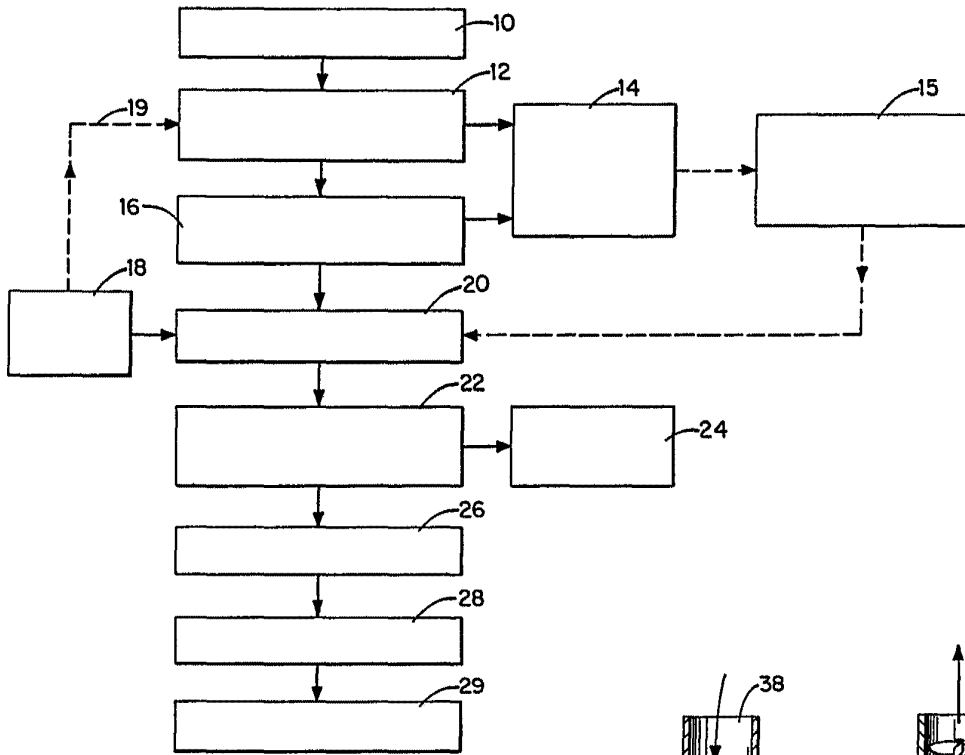


Fig. 1.

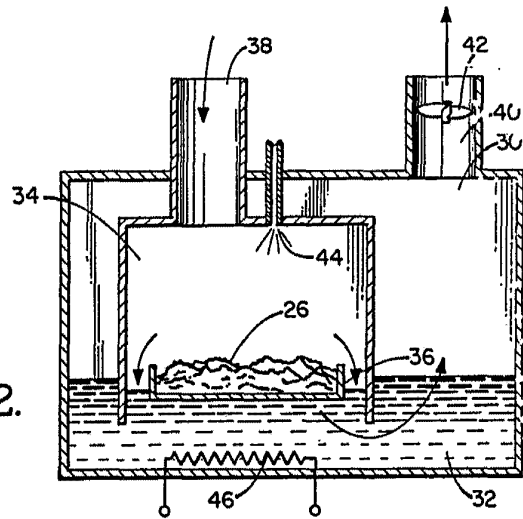


Fig. 2.

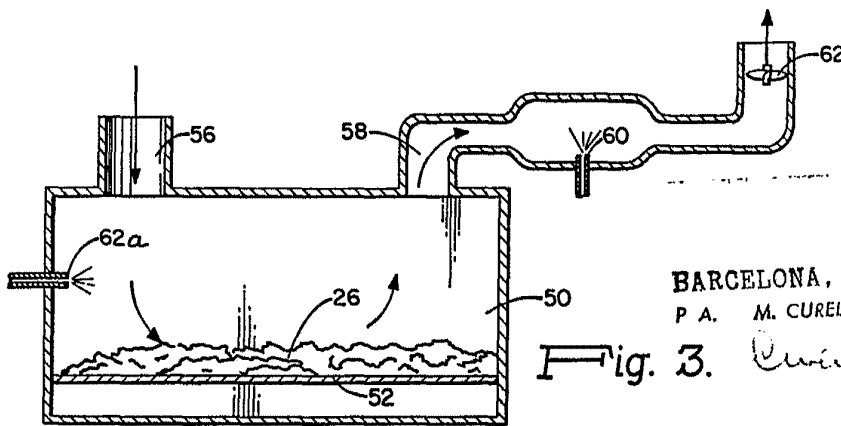


Fig. 3.

BARCELONA, - 8 NOV. 1977  
 P. A. M. CURELL SUÑOL