

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



6 NOV. 1978

ES

| | | | | |
|----|-----------------------|------------|----|----|
| 11 | NUMERO | 408634 | 10 | A1 |
| 22 | FECHA DE PRESENTACION | 7 NOV 1978 | | |

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

PATENTE DE INVENCION

| | | | | | |
|----|--------------|----|--------------|----|--------|
| 30 | PRIORIDADES: | 32 | FECHA | 33 | PAIS |
| 31 | NUMERO | | | | |
| | 785.475 | | 7 Abril 1977 | | U.S.A. |

| | | | | | |
|----|---------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------------|
| 47 | FECHA DE PUBLICIDAD | 51 | CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 | PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | | | e01e | | --- |

| | |
|----|---|
| 64 | TITULO DE LA INVENCION |
| | "Procedimiento para separar aniones complejos de cianuro de hierro" |

| | |
|----|-----------------------|
| 71 | SOLICITANTE (S) |
| | ROHM AND HAAS COMPANY |

| |
|--|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A. |

| | |
|----|--------------------|
| 72 | INVENTOR (ES) |
| | Noyes Latham Avery |

| | |
|----|--------------|
| 73 | TITULAR (ES) |
| | |

| | |
|----|------------------|
| 74 | REPRESENTANTE |
| | M. Curell Sufiol |

U.S. Serial 785.475 - Case 76-33
EX-GB

POOR
QUALITY

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 ROHE AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Hall West, Filadelfia, U.S.A., por "Procedimiento para separar aniones complejos de cianuro de hierro", con prioridad de la solicitud norteamericana 785.475 de fecha 7 Abril 1977. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

10. Esta invención se refiere a la eliminación selectiva de cianuros de hierro a partir de una corriente acuosa que los contiene. - - - - -

15. La invención es particularmente útil en la separación de uno o más iones complejos de cianuro de hierro a partir de una mezcla acuosa que contiene aniones tiocianato y emplea una resina de intercambio aniónico acrílica, fuertemente básica y específica. - - - - -

Los cianuros se presentan como contaminantes en muchas corrientes residuales industriales, particularmente

en las industrias químicas, metalúrgicas y de recubrimiento eléctrico. Estas corrientes son acuosas y en general contienen grandes cantidades (de 1.000 a 10.000 partes por millón) de sólidos inorgánicos. El cianuro puede hallarse presente como cianuro libre o como complejo con uno de varios metales, incluyendo el hierro. Las cantidades de cianuro son usualmente inferiores a 2.000 partes por millón pero notoriamente superiores a las cantidades que las normas industriales consideran aceptables. - - - - -

5.

10.

Debido a su toxicidad, los cianuros han sido objeto de gran interés por parte de los organismos de policía gubernamental y de las industrias que implican corrientes residuales que contienen cianuro y se consumen considerables esfuerzos y grandes cantidades de dinero en la eliminación de los cianuros. Se han empleado varios métodos con éxito variable. - - - - -

15.

20.

Uno de tales métodos es la cloración alcalina; este método oxida el cianuro libre pero no logra oxidar los cianuros complejos. Tampoco es eficaz en su uso de cloro y de cáustico, por ejemplo hidróxido sódico, para la eliminación del cianuro y es aún más ineficaz debido a que el cloro y el hidróxido sódico se consumen en reacciones concurrentes con otros constituyentes oxidables de la corriente residual. Además, los cianatos y las cloraminas que pueden formarse durante la cloración son una fuente de toxicidad.

25.

Se ha utilizado también la desmineralización total por intercambio iónico. Esta solución es ineficaz debido a que la resina de intercambio aniónico debe eliminar grandes cantidades de otros aniones junto con los cianuros, lo que origina una baja capacidad eficaz respecto a los cianuros.

Los métodos selectivos de intercambio aniónico han gozado recientemente de una considerable atención. Los complejos de cianuros de hierro, incluyendo el ferrocianuro, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ y el ferricianuro, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$, son eliminados por medio de las resinas de intercambio aniónico mucho más rápidamente que otros aniones incluyendo el anion cianuro libre. La patente US 3.788.983 revela un procedimiento que utiliza este fenómeno por conversión del cianuro libre en el complejo ferrocianuro, mediante la adición de una disolución de sal ferrosa a una corriente residual que contiene cianuro alcalino. A elevado pH los iones ferrosos en exceso forman precipitado de hidróxido ferroso y pueden eliminarse por sedimentación, filtración u otras técnicas de separación.

La resina de intercambio aniónico empleada en esta patente US es una resina débilmente básica en la forma de sal de ácido y requiere que el pH del fluido a tratar se ajuste a de 4 a 7 antes del tratamiento. A un pH superior a unos 7 la forma de sal de ácido de la resina se convierte rápidamente en la forma de base libre inoperativa y

a un pH inferior a unos 4 se forma el precipitado azul de complejo de cianuros, $Fe_3(CN)_6$; este precipitado finamente dividido tiende a obstruir el lecho de resina y, dado que no está ligado por la resina, parte del mismo pasará también a través del lecho y aparecerá en el efluente. Así, el procedimiento requiere por lo menos un ajuste de pH, desde el pH alcalino, para la formación de ferrocianuro, al pH ácido, para el tratamiento. - - - - -

10. En este proceso, la resina se regenera con una di solución cáustica, tal como NaOH 1N, y la resina debe tratarse con un ácido para volverla a la forma de sal de ácido. La eliminación del anión de complejo de cianuro de hierro del regenerante gastado, para facilitar su eliminación final, es descrita por Avery y Fries ("Selective Removal of Cyanide from Industrial Waste Effluents with Ion-Exchange Resins", Industrial & Engineering Chemistry Product Research & Development, Volumen 14, páginas 102-104, Junio 1975); se añaden iones ferrosos o férricos para precipitar la sal ferrosa o férrica insoluble del ferrocianuro o del ferricianuro, que se elimina por sedimentación o filtración. La disolución regenerante debe acidularse primero, para fomentar la formación del precipitado, pero una vez formada es estable. Dado que se ha precipitado de una disolución que contiene poca cosa más que sales sódicas, es pura y su recuperación puede ser económicamente interésante. Si bien esta solución puede utilizarse con el regenerante cáustico de Fries, no puede realizarse prácti-

camente la recuperación del mismo regenerante, dado que el hidróxido sódico NaOH se destruyó al realizar el ajuste de pH. - - - - -

5. Naze y Schroeder, en "A New Method of Treating Cone Plant Waste Water", Iron and Steel Manufacturing, marzo 1975, páginas 32-34, enseñan también que pueden utilizarse resinas de intercambio aniónico cuaternarias y fuertemente básicas para eliminar complejos de cianuro de hierro aniónicos de las corrientes residuales y que la resina puede regenerarse con disoluciones acuosas de salmuera. Describen también la eliminación de los cianuros de hierro a partir del regenerante agotado por precipitación con cloruro ferroso. Entonces se elimina el hierro en exceso del regenerante por elevación del pH a unos 9 y separación del hidróxido ferroso que se forma, por sedimentación o filtración. El regenerante agotado, tratado de esta manera, puede ser reutilizado. - - - - -
- 10.
- 15.

- Desgraciadamente, los tiocianatos tienden a estar presentes en muchas de las corrientes residuales que contienen cianuros y frecuentemente a concentraciones mucho más altas. Las resinas de intercambio iónico que se han utilizado en la citada patente para eliminar complejos de cianuro tienen aproximadamente la misma selectividad para con el tiocianato que para con los complejos de cianuro de hierro.
- 20.
25. Especialmente en el caso de resinas cuaternarias basadas en aromáticos, que son aparentemente las resinas descritas por

Naso y Schroeder, el tiocianato resulta fuertemente ligado a la resina y requiere cantidades excesivas de un regenerante a base de salmuera o de un regenerante mixto a base de salmuera y de ácido. Debido a los cambios de pH, no puede recuperarse la mezcla de salmuera-ácido y el regenerante a base de salmuera propiamente dicha no podría recuperarse prácticamente debido a los altos niveles de tiocianato. - -

La patente US 3.788.983 reveló un caso de selectividad de resina para los aniones de complejos de cianuro de hierro respecto al tiocianato. La resina que presentaba esta propiedad era una resina débilmente básica en la forma de sal de ácido pero sufría de las desventajas descritas anteriormente de tales resinas con respecto a los múltiples ajustes de pH y a la destrucción del regenerante cáustico.-

Los inventores han hallado ahora que ciertas resinas de intercambio aniónico regenerables por medio de salmuera, fuertemente básicas y basadas en acrílicos, preferentemente en la forma cloruro, pueden utilizarse para la eliminación selectiva de los aniones complejos de ferrocianuro y ferricianuro a partir de fluidos acuosos que contienen los aniones de ferrocianuro y ferricianuro y otros aniones comunes, incluyendo tiocianato, que este procedimiento puede emplearse para tratar fluidos alcalinos o ácidos sin ajuste del pH, que el procedimiento puede incluir una regeneración de la resina con salmuera y en una sola etapa sin necesidad de ajuste del pH y que el procedimiento puede in

cluir la recuperación de por lo menos una porción del regenerante agotado para reutilizarlo en la regeneración de la resina. El procedimiento puede utilizarse para eliminar selectivamente estos complejos de cianuro de hierro cuando se hallan presentes a concentraciones mayores de unas 100 partes por mil millones (10^9) de partes de fluido y cuando el tiocianato se halla presente a concentraciones mayores de unos cinco por ciento en peso de las concentraciones de los complejos de cianuro de hierro. - - - - -

5.

10.

El procedimiento de esta invención comprende poner en contacto un fluido acuoso que contiene aniones complejos de cianuro de hierro con una resina de intercambio aniónico fuertemente básica y predominantemente acrílica, para eliminar los aniones de complejo de cianuro de hierro respecto

15.

al fluido. La resina puede regenerarse, en el procedimiento de la invención, por contacto con una disolución de salmuera para substituir los aniones de complejo de cianuro de hierro adsorbidos. Usualmente, las partículas de resina forman un lecho o masa, a cuyo través fluyen el fluido tratado

20.

y el regenerante, y la porción del regenerante que se eluye hacia el final de la etapa de regeneración puede separarse y reutilizarse sin ulterior tratamiento para regenerar la resina agotada. - - - - -

25.

La disolución regenerante puede ser una disolución acuosa de cloruro sódico que contenga de unos 5 a unos 25 por ciento en peso de cloruro sódico. En tanto se introduzca en la resina suficiente cloruro sódico, no se ha obser

vado que la concentración de la disolución tenga un efecto importante; las necesidades típicas de regenerante son de unas 25 libras (1 libra equivale a unos 0,453 kg) de cloruro sódico por pie cúbico (1 pie cúbico equivale a unos 28,3 l) de la resina preferida y típicamente se utilizan de 30 a 40 libras para mayor seguridad. Se prefieren concentraciones más altas dado que permiten trabajar con menores volúmenes de regenerante, depósitos de almacenaje, filtros, etc., y se utilizan típicamente unos 15 por ciento en peso de sal muera. - - - - -

15. Durante la regeneración, la primera mitad del volumen de regenerante elimina de la resina la mayor parte del complejo de cianuro de hierro. Como se ilustra posteriormente en el Ejemplo 9, la segunda mitad del volumen de regenerante contiene concentraciones mucho menores de complejo de cianuro de hierro; estas concentraciones son lo bastante bajas para que no se interfieran con la eliminación, respecto a la resina agotada, de las altas concentraciones iniciales de complejo de cianuro de hierro enlazado. Por ello, la regeneración puede realizarse con gran eficacia utilizando aproximadamente la segunda mitad del volumen de regenerante, procedente del ciclo anterior de regeneración, como primera mitad del volumen de regenerante en el ciclo siguiente. Esta reutilización de aproximadamente la mitad del regenerante agotado sin ningún tratamiento adicional proporciona una ventaja económica importante sobre los procesos en los que debe tratarse o descartarse el regenerante. - - - - -

La primera mitad del regenerante agotado, que puede

- contener hasta varios millares de partes de complejo de cianuro de hierro por millón de partes de regenerante, no debe reutilizarse como regenerante sin ulterior tratamiento para eliminar el complejo de cianuro de hierro. Tal tratamiento ulterior se recomienda también si el regenerante agotado debe descartarse, para evitar daños al ambiente provocados por este complejo tóxico. El cianuro de hierro puede eliminarse por medio del conocido proceso de añadir una sal ferrosa o férrica para precipitar el ferrocianuro o ferricianuro ferroso o férrico y separando el precipitado de la disolución de salmuera por sedimentación o filtración. En este momento puede descartarse la salmuera, que está esencialmente libre del complejo de cianuro de hierro. Alternativamente, el pH de la disolución puede elevarse para precipitar el exceso de sal de hierro como hidróxido de hierro, el precipitado puede eliminarse por sedimentación o filtración y el pH puede reajustarse hasta que sea aproximadamente neutro. El regenerante gastado o agotado que se ha tratado así y que no ha adquirido niveles inaceptablemente altos de tiorocianato con el uso anterior, puede reutilizarse para regenerar la resina agotada. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Pueden realizarse procesos según esta invención de tal modo que ofrezcan las siguientes ventajas sobre los procesos conocidos que utilizan resinas de intercambio aniónico débilmente básicas en la forma de sal de ácido: a) eliminación de la etapa de acidulación que precede al tratamiento de intercambio iónico, b) utilización de un regenerante de salmuera más seguro y menos caro que el cáustico, c) eliminación de la acidulación del regenerante agotado antes de
- 25.

la precipitación del complejo de cianuro de hierro y d) posible reutilización del regenerante agotado después de la eliminación de cianuros de hierro, por precipitación con sales ferrosas o férricas. - - - - -

5. Pueden realizarse procesos según esta invención de modo que ofrezcan las siguientes ventajas sobre los procesos conocidos en la técnica y que utilizan resinas fabricadas a partir de polímeros aromáticos: a) mayor selectividad de las resinas acrílicas para con los cianuros de hierro respecto al tiocianato, b) mayor resistencia de las resinas acrílicas a la obstrucción orgánica, c) uso de salmuera, más segura y menos cara, para regenerar las resinas acrílicas, en vez del ácido clorhídrico y de la salmuera mezclados utilizados para las resinas basadas en aromáticos y d) recirculación de por lo menos una porción del regenerante agotado, sin ulterior tratamiento, cuando se halla presente tiocianato. - - - - -
- 10.
- 15.

20. La capacidad de las resinas de intercambio aniónico, basadas en aromáticos, respecto al tiocianato es aproximadamente igual a su capacidad respecto a los cianuros de hierro. Los resultados del Ejemplo 4 dado posteriormente indican que la capacidad de cianuro de las resinas utilizadas aquí es de unas 2 libras de cianuro por pie cúbico de resina y que la capacidad de tiocianato es de 2,1 libras por pie cúbico. Adicionalmente, la elución de tiocianato con salmuera a partir de estas resinas es ineficaz, eluyéndose el ión fuertemente enlazado incluso después de que han pasado a través del lecho de resina volúmenes relativamente
- 25.

**POOR
QUALITY**

grandes de regenerante. En contraposición con ello, los siguientes Ejemplos 1 a 4 demuestran que la capacidad total de las resinas basadas en acrílicos para con los cianuros de hierro es de cinco a diez veces mayor que para con los tiocianatos; los tiocianatos son también fácilmente eluidos de la resina con salmuera. - - - - -

Las resinas acrílicas que son útiles en el procedimiento de esta invención son las resinas de intercambio aniónico fuertemente básicas que se preparan a partir de polímeros acrílicos reticulados, es decir polímeros de ácido acrílico y/o metacrílico y/o sus ésteres, incluyendo los metil-, etil-, propil-, butil-, amil-, hexil-, heptil-, octil-, nonil- y decilésteres, incluyendo tanto los isómeros de cadena recta como los de cadena ramificada de estos ésteres. Entre los agentes reticulantes adecuados para preparar estos polímeros se hallan los compuestos poliestilénicamente insaturados, incluyendo divinilbenceno, divinilpiridina, diviniltoluenos, divinilnaftalenos, ftalato de dialilo, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de neopentilglicol, tri- y tetrametacrilatos de pentaeritritol, divinilxileno, diviniletilbenceno, divinilsulfona, divinilcetona, divinilsulfuro, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, succinato de dialilo, carbonato de dialilo, malonato de dialilo, oxalato de dialilo, adipato de dialilo, sebacato de dialilo, sebacato de divi

- nilo, tartrato de dialilo, silicato de dialilo, tricarbali-
lato de trialilo, aconitato de trialilo, citrato de triali-
lo, fosfato de trialilo, N,N'-etilendiacrilamida, N,N'-me-
tilendiacrilamida, N,N'-etilendiacrilamida, trivinilben-
ceno, trivinilnaftaleno, polivinilentracenos y los polialil-
5. y polivinilésteres de glicol, glicerol, pentaeritritol, re-
sorcinol y los derivados monotio o ditio de glicoles. - -

- Los monómeros reticulantes preferidos incluyen los
hidrocarburos polivinilaromáticos, tales como divinilbenceno
10. y trivinilbenceno, dimetacrilatos y polimetacrilatos de
glicol, tales como dimetacrilato de etilenglicol, trimeta-
crilato de trimetilolpropano y los polivinilésteres de los
alcoholes polihídricos, tales como divinoxistano y trivin-
oxipropano, y los polivinilésteres de glicol, tales como di-
15. viniléter de dietilenglicol. La cantidad de agente reticu-
lante puede hacerse variar ampliamente pero, dado que la ca-
pacidad potencial total de la resina de intercambio anióni-
co final disminuye con el aumento de la cantidad de agente
reticulante, se recomienda una cantidad de unos 2 a unos 30
20. por ciento y preferentemente de unos 2 a unos 15 por cien-
to, en base al peso. - - - - -

- Los polímeros gelulares pueden prepararse como se
describe en la patente US 2.675.359 y los polímeros macro-
rreticulares como se describe en la patente US 3.791.866.
25. Las resinas de intercambio aniónico fuertemente básicas pue-

5. den prepararse por aminación de los polímeros acrílicos con compuestos amino que contienen por lo menos dos grupos amino, de los que por lo menos uno es un grupo primario, y subsiguiente cuaternización de los grupos amino no reaccionados con un haluro de alquilo, tal como cloruro de metilo.

10. Los compuestos poliamino que pueden utilizarse para aminor los polímeros acrilato incluyen propilendiamina, inno-bis-propilamina, triamina de dietileno, tetramina de trietileno, triamina de N-hidroxietildietileno, N-aminopropilmorfolina, N-aminocetilmorfolina y dimetilaminopropilamina. Los procesos de aminación y de cuaternización se describen en las patentes US 2.675.359 y 3.791.866. - - - - -

15. Se prepara un polímero preferido por reticulación de acrilato de metilo con divinilbenceno y diviniléter de dietilenglicol y la resina correspondiente preferida se prepara por aminación del polímero preferido con dimetilamino-propilamina, seguida por cuaternización con cloruro de metilo. En el procedimiento de esta invención pueden utilizarse tanto la forma gelular como la macrorreticular de esta resina, del mismo modo que las formas en gel y macrorreticular de otras resinas de intercambio iónico acrílicas y fuertemente básicas. - - - - -

20. Algunas realizaciones preferidas de la invención se describirán ahora, sólo a título de ilustración, en los siguientes Ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes lo son el peso a menos que se especifique de otra forma

EJEMPLO 1

Se trató un fluido acuoso residual industrial para eliminar el ión ferrocianuro; los análisis mostraron las siguientes concentraciones en peso de sustancias disueltas en el fluido: - - - - -

5.

| | |
|--|------------|
| Ferrocianuro total como CN^{\ominus} | 362 ppm |
| Tiocianato como SCN^{\ominus} | 100 ppm |
| Sólidos totales disueltos | 26.000 ppm |

El pH del fluido era de 10,5.

10.

La resina de intercambio aniónico fuertemente básica utilizada para tratar el fluido se preparó a partir de un copolímero macrorreticular del 90 por ciento en peso de acrilato de metilo, 2 por ciento en peso de diviniléter de dietilenglicol y 8 por ciento en peso de divinilbenceno por

15.

aminación con dimetilaminopropilamina y cuaternización con cloruro de metilo; esta resina se denosina en los Ejemplos como "resina A". Se cargó una columna de 2 pulgadas de diámetro (1 pulgada equivale a unos 25,4 mm) con 1.200 mililitros de esta resina para formar un lecho de una profundidad

20.

de 2 pies (1 pie equivale a unos 0,3 m) y el fluido se dejó circular a través del lecho a un caudal de 12 volúmenes de lecho (14,4 litros) por hora. Se recogió una muestra separada de cada 10 volúmenes de lecho (12 litros) de efluente

25.

tratado y estas muestras se analizaron por lo que se refiere al contenido de tiocianato, utilizando un proceso colorí

métrico (tiocianato férrico) con el autoanalizador Techni-
con. - - - - -

- Después de haber recogido muestras de un total de 100 volúmenes de lecho (120 litros) de efluente tratado, se preparó una muestra compuesta que representaba el volumen total y la muestra compuesta se analizó por lo que se refiere al contenido de cianuro por medio del proceso de destilación dado en "Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water", American Public Health Association, 13ª edición. La fuga media de cianuro, determinada a partir de esta muestra compuesta, era de 1,7 partes por millón de partes de efluente. Así, de los 43,44 gramos de ferrocianuro como CN^- contenidos en los 120 litros de fluido residual, la resina retuvo 43,24 gramos y pasaron 0,20 gramos a través del lecho con el efluente. La cantidad de ferrocianuro retenido corresponde a 2,25 libras de CN^- por pie cúbico de resina y no tuvo lugar "invasión", entendiéndose esta expresión como el brusco ascenso de fuga de cianuro que acompaña el agotamiento de la capacidad del cianuro de hierro, de modo que la capacidad del cianuro de hierro de esta resina, como CN^- , puede considerarse superior a 2,25 libras de CN^- por pie cúbico de resina. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- La siguiente tabla demuestra que la resina retuvo el tiocianato de más de veinte volúmenes de lecho de fluido pero que el tiocianato del fluido restante atravesó el lecho. Fueron retenidos un total de 2,76 gramos de tiocianato,
- 25.

lo que corresponde a una capacidad total de tiocianato de 0,14 libras de SCN^- por pie cúbico de resina. - - - - -

| <u>Volúmenes de leche de fluido</u> | <u>Tiocianato en el efluente</u> |
|-------------------------------------|----------------------------------|
| 10 | 15 ppm |
| 20 | 15 " |
| 30 | 40 " |
| 40 | 100 " |
| 50 | 100 " |
| 60 | 100 " |
| 70 | 100 " |
| 80 | 100 " |
| 90 | 100 " |
| 100 | 100 " |

EJEMPLO 2

5. Este ejemplo repite el Ejemplo 1 pero con un caudal diferente de fluido residual. El fluido residual acuoso industrial del Ejemplo 1 se dejó circular a través de un lecho similar de 1.200 mililitros de resina nueva a un caudal de 8 volúmenes de leche (9,6 litros) por hora; el efluente se recogió y se analizó como se ha descrito en el Ejemplo
10. 1. La fuga media de cianuro para 100 volúmenes de leche del efluente fue de 0,3 partes por millón de partes del efluente, lo que indica que de los 43,44 gramos de ferrocianuro en el fluido 0,036 gramos atravesaron el lecho. El ferrocianu-

ro retenido corresponde a 2,26 libras de CN^- por pie cúbico de resina y dado que no tuvo lugar invasión la capacidad de la resina era mayor de 2,26 libras de cianuro por pie cúbico de resina. - - - - -

5. A este caudal inferior, el tiocianato fue retenido durante el tratamiento de los primeros cuarenta volúmenes de lecho de fluido, pero todo cianato de los sesenta volúmenes de lecho restantes atravesó el lecho. Se retuvo un total de 3,36 gramos de tiocianato lo que corresponde a una capacidad total de tiocianato de 0,175 libras de SCN^- por pie cúbico de resina. - - - - -
- 10.

| <u>Volúmenes de lecho de fluido</u> | <u>Tiocianato en el efluente, ppm</u> |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 10 | 10 |
| 20 | 10 |
| 30 | 25 |
| 40 | 75 |
| 50 | 100 |
| 60 | 100 |
| 70 | 100 |
| 80 | 100 |
| 90 | 100 |
| 100 | 100 |

EJEMPLO 3

Este ejemplo repite el Ejemplo 1 pero a una con-

concentración diferente de cianuro y de tiocianato y a un caudal diferente. El fluido residual industrial contenía 159 partes de ferrocianuro, como CN^{\ominus} , y 50 partes de tiocianato por millón de partes de fluido y el caudal del fluido a través del lecho de 1.200 mililitros de resina nueva era de 16 volúmenes de lecho (19,2 litros) por hora. Se recogieron muestras de porciones de 20 volúmenes de lecho separadas (24 litros) del efluente hasta que se hubo tratado un total de 200 volúmenes de lecho (240 litros). La fuga media de cianuro durante el tratamiento de los 200 volúmenes de lecho de fluido, tal como se determinó a partir de una muestra compuesta, fue de 0,6 partes por millón de partes de fluido, lo que indicaba que habían pasado a través del lecho 0,14 gramos de los 38,16 gramos del ferrocianuro del fluido. Esto corresponde a 1,98 libras de cianuro por pie cúbico de resina que es también inferior a la capacidad de la resina dado que no tuvo lugar invasión. - - - - -

Aproximadamente la mitad del contenido de tiocianato se eliminó de los primeros sesenta volúmenes de lecho de fluido mientras que el tiocianato de los restantes 140 volúmenes de lecho pasó a través del lecho. Se obtuvo un total de 1,80 gramos de tiocianato lo que corresponde a una capacidad de tiocianato de 0,09 libras por pie cúbico de resina. La fuga de tiocianato a incrementos de 20 volúmenes de lecho se ilustra en la siguiente tabla: - - - - -

| <u>Volúmenes de lecho de fluido</u> | <u>Tiocianato en el efluente, ppm</u> |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 20 | 25 |
| 40 | 25 |
| 60 | 25 |
| 80 | 50 |
| 100 | 50 |
| 120 | 50 |
| 140 | 50 |
| 160 | 50 |
| 180 | 50 |
| 200 | 50 |

EJEMPLO 4

El objetivo de este ejemplo es comparar la selectividad de las resinas basadas en aromáticos y de las resinas basadas en acrílicos para con los complejos de cianuro de hierro sobre los tiocianatos. La primera de dos columnas similares paralelas contenía un lecho de 20 mililitros de resina A y la segunda contenía un lecho de 20 mililitros de una resina de intercambio aniónico aromática, cuaternaria y fuertemente básica. Se bombeó a través de cada columna un total de 200 volúmenes de lecho (4,0 litros) de una disolución acuosa que tenía la siguiente composición, a un caudal de 8 volúmenes de lecho (160 mililitros) por hora: - - - -

Sulfato sódico

1.000 ppm

| | | |
|----|----------------------------|-----------|
| | Cloruro sódico | 1.000 ppm |
| | Ferrocianuro como CN^{-} | 25 ppm |
| | Tiocianato como SCN^{-} | 250 ppm |
| | Amoníaco como NH_4Cl | 500 ppm |
| 5. | pH | 8,5 |

Los niveles de iones cianuro y tiocianato en los efluentes de las columnas se determinaron según los procesos dados en "Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water", American Public Health Association, 13ª edición. La resina basada en aromáticos retenía 0,753 gramos de tiocianato hasta la invasión, lo que corresponde a 2,35 libras de tiocianato por pie cúbico de resina. La resina A basada en acrílicos retenía unos 0,153 gramos de tiocianato hasta la invasión, lo que corresponde a 0,48 libras de tiocianato por pie cúbico de resina. La siguiente tabla indica las fugas de cianuro y de tiocianato. - - - - -

| Volúmenes de lecho de efluente | Resina basada en aromático | | Resina A basada en acrílico | |
|--------------------------------------|----------------------------|-----------|-----------------------------|-----------|
| | CN (ppm) | SCN (ppm) | CN (ppm) | SCN (ppm) |
| 25 | 0,03 | 0,06 | 0,06 | 10 |
| 50 | 0,05 | 0,00 | 0,08 | 184 |
| 75 | 0,08 | 1 | 0,16 | 239 |
| 100 | 0,16 | 1 | 0,24 | 239 |
| 150 | 0,20 | 6 | 0,29 | 253 |
| 200 | 0,28 | 240 | 0,60 | 240 |

**POOR
QUALITY**

EJEMPLO 5

Para demostrar que la resina A es selectiva tanto para el ferricianuro como para el ferrocianuro se bombeó a través de un lecho nuevo de 20 mililitros de resina A, a un caudal de 8 volúmenes de lecho/hora, una disolución acuosa que tenía la siguiente composición: - - - - -

5.

| | |
|--------------------------|-----------|
| Ferrocianuro como CN^- | 100 ppm |
| Ferricianuro como CN^- | 100 ppm |
| Sulfato sódico | 1.000 ppm |
| Carbonato sódico | 1.000 ppm |
| Tiocianato como SCN^- | 250 ppm |

10.

Se sacaron muestras compuestas de las siguientes porciones del efluente y se analizaron por lo que se refiere al contenido total de cianuro y tiocianato: - - - - -

| <u>Volúmenes de lecho de efluente</u> | <u>Cianuro total, ppm</u> | <u>Tiocianato, ppm</u> |
|---------------------------------------|---------------------------|------------------------|
| 0-25 | 0,48 | 0 |
| 25-45 | 1,0 | 68 |
| 45-100 | 1,0 | 302 |

15.

EJEMPLO 6

El objetivo de este ejemplo es determinar el efecto de los ciclos múltiples de cargado y de regeneración so-

- bre la capacidad respecto a los complejos cianuro de la resina de intercambio aniónico. Se preparó un lecho de 20 mililitros de resina A nueva en una columna similar a la del Ejemplo 4. El lecho de resina se cargó bombeando 100 volúmenes de lecho (2,0 litros) del fluido residual industrial descrito en el Ejemplo 1, que contenía 318 partes por millón de ferrocianuro como CN^{--} , a través de aquél con un caudal de 16 volúmenes de lecho (320 mililitros) por hora. El lecho de resina se regeneró a temperatura ambiente por bombeo de 5 a 8 volúmenes de lecho (100 a 160 mililitros) de disolución acuosa de cloruro sódico al 15% (en peso) a través del mismo, a un caudal de 2 volúmenes de lecho (40 mililitros) por hora. Este ciclo de cargado y de regeneración se repitió hasta que la columna se hubo cargado 91 veces.
5. Se regeneró con 5 volúmenes de lecho (100 mililitros) de disolución acuosa de cloruro sódico al 15% (en peso), se enjuagó con agua y se contralavó. El fluido residual industrial que contenía 318 partes por millón de ferrocianuro como CN^{--} se bombeó de nuevo a través del lecho de resina y a través de un lecho similar que contenía resina A nueva, a un caudal de 8 volúmenes de lecho (160 mililitros) por hora, y se determinó el contenido de cianuro de cada 15 volúmenes de lecho (300 mililitros) del efluente de cada columna. - - - - -
10. La invasión, definida como el aumento brusco de cianuro en el efluente provocado por el agotamiento de la
- 15.
- 20.
- 25.

capacidad de la resina, tuvo lugar después de que atravesaran la resina, que había sufrido varios ciclos, aproximadamente 75 volúmenes de lecho (1,50 litros) de fluido y después de que atravesaran la resina nueva aproximadamente 78 volúmenes de lecho (1,56 litros) de fluido. Las capacidades respectivas de la resina que había sufrido varios ciclos y de la resina nueva, calculadas a partir del peso de ferrocianuro como CN^{--} en el volumen de fluido de entrada hasta la invasión fueron de 1,49 y de 1,55 libras de cianuro por pie cúbico de resina. La diferencia entre estas capacidades fue de 0,06 libras por pie cúbico o sea menos del 4 por ciento de la capacidad de la resina A nueva. - - - - -

EJEMPLO 7

Este ejemplo demuestra que puede trabajarse con la forma gelular de resinas basadas en acrílicos en el procedimiento de la presente invención. La resina utilizada era una resina de intercambio aniónico gelular preparada como se ha descrito para la resina A a partir de un copolímero de 3,7 por ciento en peso de divinilbenceno, 0,5 por ciento en peso de diviniléter de dietilenglicol y 95,8 por ciento en peso de acrilato de metilo; esta resina gelular se designa "resina B". - - - - -

Se bombeó a través de un lecho de 20 mililitros de resina B nueva, a un caudal de 12 volúmenes de lecho por hora, un fluido residual industrial que contenía aproxima-

mente 2,5 por ciento en peso de sólidos totales disueltos, 350 partes por millón en peso de ferrocianuro como CN^- y 250 partes por millón en peso de tiocianato como SCN^- . La invasión de cianuro tuvo lugar aproximadamente a 90 volúmenes de lecho; de los 0,6300 gramos de ferrocianuro en este volumen de fluido quedaron retenidos por la resina 0,6181 gramos. Esto corresponde a una capacidad de la resina de 1,93 libras de cianuro por pie cúbico de resina. - - - - -

Se sospecha que este fluido residual industrial contiene cianuro libre además de ferrocianuro. El cianuro libre no es eliminado fácilmente por las resinas de intercambio aniónico utilizadas según esta invención y tampoco se distingue del ferrocianuro por los procesos de análisis utilizados aquí se piensa que la presencia de cianuro libre explica la mayor fuga de cianuro observada en este ejemplo.

El tiocianato fue adsorbido durante algo más de 30 volúmenes de lecho y se adsorbieron un total de 0,1410 gramos de tiocianato. Esto corresponde a una capacidad de resina de 0,44 libras de tiocianato por pie cúbico de resina. La siguiente tabla ilustra la fuga media de cianuro y tiocianato en cada diez volúmenes de lecho de efluente. - -



| <u>Volúmenes de lecho de fluido</u> | <u>Pesa de cianuro, ppm</u> | <u>Pesa de tiocianato, ppm</u> |
|-------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 10 | 1,5 | 4 |
| 20 | 2,5 | 8 |
| 30 | 3,0 | 45 |
| 40 | 6,0 | 238 |
| 50 | 6,0 | 250 |
| 60 | 7,0 | 250 |
| 70 | 7,5 | 250 |
| 80 | 10 | 250 |
| 90 | 16 | 250 |
| 100 | 44 | 250 |
| 110 | 340 | 250 |
| 120 | 352 | 250 |

EJEMPLO 8

- Para comparar las resinas basadas en aromáticos con las resinas basadas en acrílicos que puedan hacerse trabajar en el procedimiento de esta invención, con respecto a sus capacidades para con los cianuros de hierro y el tiocianato, se bombeó a través de un par de lechos de resina paralelos, de 20 mililitros, a un caudal de 12 volúmenes de lecho (240 mililitros) por hora una corriente residual industrial que contenía aproximadamente 2,5 por ciento en peso de sólidos totales disueltos, 370 partes por millón en peso de ferrocianuro como CN^- y 280 partes por millón en peso de tiocianato como SCN^- . La resina de uno de los lechos era una
- 5.
 - 10.

resina de intercambio aniónico basada en aromáticos, cuaternaria y fuertemente básica, la misma que se utilizó en el Ejemplo 4. La resina del otro lecho era la resina A basada en acrílicos. - - - - -

5. La siguiente tabla resume los resultados de la fuga de cianuro y tiocianato, los volúmenes de invasión, el peso de cada anión retenido y la capacidad de la resina. Las capacidades de cianuro de hierro de las dos resinas son similares pero las capacidades de tiocianato difieren marcadamente; la de la resina basada en aromáticos es casi tan grande como su capacidad de cianuro de hierro mientras que la capacidad de tiocianato de la resina A es sólo de aproximadamente un tercio de su capacidad de cianuro de hierro. -
- 10.

| Volúmenes de Lecho | Resina A | | Resina de aromáticos | |
|--------------------|----------------|-----------------|----------------------|-----------------|
| | Fuga de CN ppm | Fuga de SCN ppm | Fuga de CN ppm | Fuga de SCN ppm |
| 10 | 0,8 | 8 | 0,8 | 34 |
| 20 | 0,8 | 26 | 0,8 | 26 |
| 30 | 0,8 | 105 | 1,2 | 26 |
| 40 | 0,8 | 220 | 1,2 | 24 |
| 50 | 2,0 | 280 | 1,6 | 28 |
| 60 | 8,8 | 280 | 2,0 | 47 |
| 70 | 38 | 280 | 13 | 46 |
| 80 | 137 | 280 | 156 | 280 |
| 90 | 279 | 280 | 299 | 280 |
| 100 | 328 | 280 | 368 | 280 |

(continuación)

| Volumenes de Lecho | Resina A | | Resina de aromáticos | |
|--|----------------|-----------------|----------------------|-----------------|
| | Fuga de CN ppm | Fuga de SCN ppm | Fuga de CN ppm | Fuga de SCN ppm |
| Volumen de invasión | 60 VL | 20 VL | 60 VL | 70 VL |
| Gramos retenidos cuando tiene lugar la invasión | 0,4172 | 0,1052 | 0,4185 | 0,3454 |
| Capacidad de la resina | | | | |
| Lb/pie ³ (cuando tiene lugar la invasión) | 1,30 | 0,33 | 1,31 | 1,08 |
| Capacidad total de SCN | | | | |
| Lb/pie ³ | — | 0,48 | — | 1,08 |

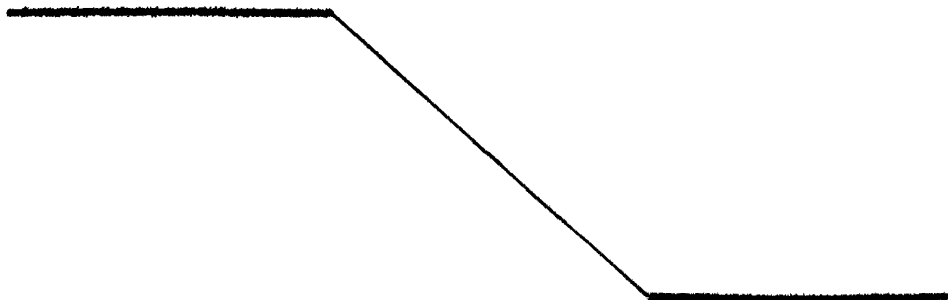
EJEMPLO 9

5. Este ejemplo demuestra la regeneración con salmuera de las resinas basadas en acrílicas que pueden hacerse trabajar en el procedimiento según esta invención. Un lecho de 20 mililitros de resina A se cargó totalmente con ión ferrocianuro por bombeo a través del lecho de un exceso de un fluido residual industrial que contenía 249 partes por millón en peso de ferrocianuro como CN⁻, 50 partes por millón en peso de tiocianato y unos 2,5 por ciento en peso de sólidos.

dos totales disueltos. El lecho de resina se regeneró por bombeo de 10 volúmenes de lecho de disolución acuosa de cloruro sódico al 15 por ciento en peso a través del mismo, a un caudal de dos volúmenes de lecho por hora; se determinó el contenido de cianuro de cada dos volúmenes de lecho de regenerante agotado y se indica en la siguiente tabla: - -

| <u>Volúmenes de lecho</u> | <u>Resina A</u> | |
|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | <u>Contenido de CN ppm</u> | <u>CN total eluido, g</u> |
| 0-2 | 3320 | 0,1328 |
| 2-4 | 5640 | 0,2256 |
| 4-6 | 160 | 0,0064 |
| 6-8 | 30 | 0,0012 |
| 8-10 | 26 | 0,0010 |
| | TOTAL | 0,3670 |

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



REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento para separar aniones complejos de cianuro de hierro, de un fluido acuoso que los contiene, caracterizado porque comprende poner en contacto el fluido con una resina de intercambio aniónico fuertemente básica y predominantemente acrílica. - - - - -

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los aniones complejos de cianuro de hierro se hallan presentes a una concentración de por lo menos 100 partes por mil millones (10^9) de partes del fluido. - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el fluido contiene también aniones tipo cianato. - - - - -

15. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina de intercambio aniónico comprende la sal aniónica cuaternaria de N-(dimetilaminopropil)acrilamida reticulada. - - - - -

20. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina de intercambio aniónico contiene de 2 a 15 por ciento en peso de unidades de por lo menos un agente reticulante polietilénicamente insaturado. - - - - -

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina agotada se regenera por contacto con una disolución acuosa de cloruro sódico. - - - - -

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la concentración de la disolución de cloruro sódico es de 1 a 25 por ciento en peso. - - - - -

10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, caracterizado porque, para la regeneración de la resina, se reutiliza, sin ulterior tratamiento, por lo menos una porción de la disolución regenerante de cloruro sódico utilizada. - - - - -

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho fluido acuoso comprende aniones de ferrocianuro y/o de ferricianuro y, a una concentración de por lo menos 5 por ciento en peso de los iones de ferrocianuro y de ferricianuro, iones tiosulfato. - - - - -

20. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los aniones complejos de cianuro de hierro se hallan presentes a una concentración de 50 a 1.000 partes por millón de partes del fluido acuoso. - - - - -

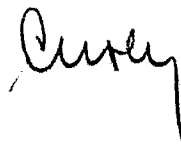
11.- "PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR ANIONES COMPLEJOS

DE CIANURO DE HIERRO". -----

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

MADRID - 7 ABR 1978

P.A. M. CÉSAR SUÑIG



mca/maf.

**POOR
QUALITY**