

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 025**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/70** (2006.01)

**C02F 103/16** (2006.01)

**C25D 21/16** (2006.01)

**B23H 3/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2010 E 10380069 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2386377**

54 Título: **Método de obtención de electrolito reutilizable proveniente de maquinado electroquímico de partes hechas de níquel, hierro y cromo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.10.2017**

73 Titular/es:

**INDUSTRIA DE TURBO PROPULSORES S.A.  
(100.0%)  
Parque Tecnológico Edif. 300  
48170 Zamudio (Vizcaya), ES**

72 Inventor/es:

**RODRIGUEZ BURGOS, VALENTIN y  
GUTIÉRREZ LOPEZ, ALBERTO**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 639 025 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método de obtención de electrolito reutilizable proveniente de maquinado electroquímico de partes hechas de níquel, hierro y cromo.

CAMPO TÉCNICO

- 5 La presente invención se relaciona con un método de obtención de electrolito reutilizable en Maquinado Electroquímico (en lo sucesivo ECM) y principalmente en ECM de partes hechas de níquel, hierro y cromo, cuya disolución anódica tiene lugar en un electrolito acuoso de  $\text{NaNO}_3$  o  $\text{NaCl}$ , y a una instalación para obtener electrolito reutilizable en maquinado electroquímico. Ese método e instalación son conocidos a partir de DE2622928A1, que describe los elementos del preámbulo de las reivindicaciones 1 y 7.

10 ANTECEDENTES

- 15 La acumulación de  $\text{Cr(VI)}$ , como ión cromato  $\text{CrO}_4^{2-}$  para  $\text{pH} \geq 7$ , que proviene del cromo elemental de partes maquinadas, determina el tiempo de vida del electrolito (Rumyantsev, E.; Davidov, A.; "Electrochemical machining of metals", MIR, Moscow, 1989). Incrementar la concentración de cromato involucra altos riesgos para la salud, disminuye la eficiencia de la disolución anódica, y hace el manejo de lodos de hidróxido muy costoso porque este desperdicio sólido no se puede vender para producir aleación de níquel mediante pirometalurgia, aunque hasta el 10% de su peso es níquel elemental, si no se incluyen ciclos de lavado adicionales y procesos de reducción al  $\text{Cr(III)}$ .

- 20 Los nitritos formados como el ión nitrato que se descomponen en el cátodo ECM poseen otro riesgo potencial para la salud. Sin embargo, una concentración mínima de cromato inhibe dicha descomposición porque el ión cromato forma una placa con una capa extremadamente delgada de hidróxido de cromo sobre el cátodo (Duarte, H.A.; Jha, K.; Weidner, J.W.; "Electrochemical reduction of nitrates and nitrites in alkaline media in the presence of hexavalent chromium", Journal of Applied Electrochemistry, vol. 28, pp. 811-817, 1998) la cual, a su vez, hace más lenta la descomposición para favorecer la descarga de gas hidrógeno en su lugar, y evita la corrosión por picadura en áreas cercanas no maquinadas de la parte. Como resultado, es conveniente también mantener una concentración residual baja de cromato.

- 25 Los usuarios purgarían periódicamente la masa de electrolito para reabastecerla con nueva solución salina de nitrato con el fin de que permanezca la concentración de cromato bajo ciertos límites dada por su experiencia propia. Esta adición también posibilita reobtener la solución que se ha perdido durante la filtración del lodo producido por el maquinado, junto con pérdidas menores debido a dicha descomposición del ión nitrato.

- 30 Aunque existen muchas sustancias bien conocidas capaces de reducir el  $\text{Cr(VI)}$  al  $\text{Cr(III)}$ , los métodos estandarizados para otros procesos industriales han resultado casi inútiles en el ECM, porque cuando se probaron ellos habían causado la caída notoria de la integridad superficial de las partes, la utilidad económica del proceso, y aún han fallado en cumplir estándares de salud ocupacional. De hecho, actualmente no existe un método único confiable de reducción continua del cromo hexavalente compatible con el ECM, solamente un número de procesos en tanda clivados con problemas.

- 35 Por ejemplo, las sustancias que llevan azufre como el  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , o el  $\text{Fe}_2\text{S}$  son muy comunes en el plateado con cromo o en la industria del curtido de cuero para reducir el cromato en las soluciones de desperdicio, pero esto no es factible en las soluciones ECM en razón a que en todas ellas el azufre eventualmente se oxida a  $\text{SO}_4^{2-}$ , inhibiendo así el proceso de disolución anódica cuyo ECM en las cuales están fundadas las aleaciones de níquel-cromo-hierro. Lo mismo se puede decir a cerca del uso de sales ferrosas, cuya única fuente estable así como también barata es el  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Aún cuando estos intentos han sido exitosos en colocar ión ferroso sin involucrar sulfatos, como en la JP 52136849, el volumen de lodos de hidróxido férrico producidos junto con el hidróxido de cromo diluyen el contenido de níquel para hacerlo no comercializable, y cambia el problema de manejo de los efluentes líquidos a otro de desperdicios sólidos. La US 5,380,441 intenta de allanar este inconveniente al utilizar partículas pequeñas de hierro y ácido nítrico para suministrar  $\text{Fe(0)}$  de la superficie del hierro en lugar de  $\text{Fe(II)}$ , y eventualmente reducir la misma concentración de iones cromato con un tercio del hierro que se requeriría si éste estuviera presente como iones ferrosos, pero el ácido nítrico actúa como un agente pasivante de la superficie del hierro, lo que significa que después de un muy corto período de tiempo el hierro desarrolla una capa gruesa de óxidos que hacen lenta la velocidad de reducción cercana a cero.

- 50 Para solucionar estos problemas algunas patentes tales como la US 5,415,848, la US 5,427,692, o la US 5,000,859 recurren a la adición posterior de sales tóxicas de bario que precipitan completamente el ión sulfato como sulfato de bario. Desafortunadamente el nitrato de vario es muy costoso y una vez de nuevo el volumen total del lodo que se va a manejar como desperdicio riesgoso se incrementa, junto con su costo, de 3 a 5 veces.

5 La literatura científica suministra algunos documentos de investigación sobre reductores poderosos, por encima de todos las aminas más simples como la hidracina (Saltanovskaya, L.V.; Dikumar, A.I; "Influence of products of electrochemical machining of heat-resistant chromium-nickel alloys in nitrate electrolytes on the reduction rate of chromium (VI)", Elektronnaya Obrabotka Materialov –in Russian-, vol. 4, pp. 46-49, 1990) o hidroxilamina, que no introduce iones extraños en las soluciones acuosas cuando ellas se oxidan por cromato, pero producen en su lugar gases. Sin embargo, a escala industrial las trazas de estas sustancias que no reaccionaron se remueven difícilmente y presentan un riesgo de salud ocupacional tan considerable como aquel del cromo hexavalente.

10 El peróxido de hidrógeno también se puede utilizar como reductor del cromato a un pH bajo, éste no deja iones extraños en la solución, es un poco más seguro que las aminas, y se oxida fácilmente como se muestra en la familia de patentes US 5,783,061-EP 0832042. Desafortunadamente, el peróxido de hidrógeno es mucho más rápidamente descompuesto por el hierro disuelto que oxidado por cromato, y éste demanda alto volumen de ácido para acelerar la reducción. La Patente US 5,783,061 trata de allanar estos inconvenientes al actualizar las instalaciones de ECM no solamente con equipo de microfiltración con el fin de retirar previamente el hierro en la solución a un nivel de trazas, sino también con pilas de electrodiálisis que dividen parcialmente la solución de nitrato de sodio en ácido nítrico e hidróxido de sodio por medio de membranas bipolares. En teoría esto suministraría todo el ácido necesario para que tenga lugar la reducción, y el hidróxido regrese a la solución de nuevo a pH inicial. Aunque este esquema trabajaría eventualmente, tal actualización de una instalación ECM fisicoquímica muy simple implica costos prohibitivos en inversión de capital, mantenimiento, energía, y repuestos, por sobre todo en membranas bipolares cuya durabilidad es muy corta en un ambiente muy oxidativo y con carga de lodos. Y finalmente, el hecho de que solo mediante monitoreo cercano de las condiciones físicas y químicas dentro de un campo estrecho se podrían evitar algunos peroxocomplejos persistentes que se oxidan a Cr(VI) en la medida en que la solución regresa de nuevo al pH alcalino, demuestra que la falta de resistencia y adecuación del método a un cambio de ambiente industrial. Existe supuestamente un camino para salir de este inconveniente de acuerdo con la US 4,321,149; si la solución está altamente concentrada en cualquier reductor orgánico más noble que el Cr(II) a un pH bajo, se asegura que los productos de la oxidación del peróxido de hidrógeno no oxidarían el cromo de nuevo a Cr(VI). Este esquema se concibe para deshacerse de las corrientes de desperdicio, pero ésta falla cuando se aplica a electrolitos ECM. Tales concentraciones altas de orgánicos no reaccionados interfiere la disolución anódica haciendo imposible operar adecuadamente una máquina ECM.

30 Hablando de reductores orgánicos, los libros de texto sobre química orgánica avanzada (Hudlicky, M.; "Oxidations in Organic Chemistry", Monograph ACS 1896, American Chemical Society, Washington, 1990.) califican el  $K_2CrO_4$  como un agente de oxidación adecuado en una solución ácida para muchas sustancias orgánicas tales como alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos o glicoles. Algunos de ellos supuestamente no dejarían una traza o producto en la solución porque habiendo solamente uno o dos átomos de carbono se deberían oxidar completamente a dióxido de carbono: metanol, formaldehído, ácido oxálico, o ácido fórmico por ejemplo; ellos no se utilizan en ECM aunque, porque la velocidad de la reacción es extremadamente lenta en comparación con aquellos de los reductores inorgánicos. La alta concentración de ácido mineral-catálisis ácida (Benson, D.; "Mechanisms of oxidation by metal ions", Elsevier Scientific Publishing, Oxford, 1976), o la adición de metales nobles –catálisis heterogénea- (Omole, M.A.; K'Owino, I.O.; Sadik, O.A.; "Palladium nanoparticles for catalytic reduction of Cr(VI) using formic acid", Applied Catalysis B: Environmental, vol. 76, pp. 158-167, 2007) a temperatura muy alta se requiere para estar aún más cercano a estos. En el caso anterior, la instalación ECM necesitaría tanto ácido nítrico que el volumen físico máximo de la instalación sería excedido rápidamente al agregar más hidróxido de sodio para reobtener el pH de trabajo y más a gua para mantener la concentración de los nitratos dentro de los límites operacionales; entonces un purgaría la solución una vez de nuevo. En el caso final, los costos son simplemente mayores que el manejo de la solución de desperdicio que hemos intentado ahorrar.

45 De esta manera, es evidente que existe necesidad de definir un nuevo procedimiento que posibilite la remoción de cromato en soluciones ECM sin la aparición de los inconvenientes ya explicados. En las siguientes secciones se detalla como se logra este objetivo por medio del método propuesto en esta invención.

### DESCRIPCIÓN

50 El método de la invención trata con el uso de una solución orgánica cuyo disolvente es una mezcla insoluble en agua de alcohol bencílico y un extracto seleccionado entre compuestos aromáticos, poli-amil-fosfato o poli-alkuil-fosfato, preferiblemente tri-n-butil fosfato (en lo sucesivo TBP), y cuyo soluto es una mezcla de ácido oxálico, como un activador, y un ácido fuerte seleccionado entre ácido nítrico o ácido clorhídrico, a concentraciones no mayores de  $5 \times 10^{-3}$  M y  $10^{-4}$  M respectivamente, junto con purgas de electrolito acuoso proveniente de la instalación ECM de partes hechas de níquel, hierro y cromo, para formar una mezcla heterogénea de fases donde la reducción del cromato tiene lugar, como opuesto a métodos hasta ahora aplicados en ECM que agregan químicos para reducir el cromato en la solución acuosa misma. Esta composición se ajusta para efectuar funciones críticas diferentes de la reducción del cromato, cuya efectividad no tendría uso en si misma, y muestra propiedades que los componentes no desarrollan completamente sobre una base separada, y por sobre todo, cuando ellos están directamente disueltos en el electrolito ECM como ha sido costumbre.

Este método permite desarrollar una instalación y un procedimiento para mantener las concentraciones estables de ión cromato por debajo de 500 ppm, sin ninguno de los problemas que plagan otros procesos conocidos, como se detalla adelante.

5 La reducción se obtiene en una primera etapa al verter purgas de electrolito ECM en los grandes volúmenes de dicha solución orgánica, y mezclarlos en un fluido bifásico, de tal manera que los iones cromato están circundados por una vasta mayoría de moléculas de alcohol bencílico, aunque éste no se incorpore en el electrolito acuoso, en razón a que el alcohol bencílico es casi insoluble en agua.

10 El alcohol bencílico y el ácido oxálico son reductores bien conocidos de iones cromato en soluciones ácidas. Siendo sus velocidades constantes del orden máximo entre las sustancias orgánicas más simples, ellas no pueden competir con mecanismos inorgánicos de reducción a menos que ellos encuentren condiciones más extremas de "catálisis ácida" aunque agregadas para construir concentraciones enormes que no se utilizarían, de tal manera que ellas interferirían eventualmente el mecanismo de disolución anódica del proceso ECM.

15 Aún en estas condiciones favorables, el estado de la técnica asume que una aceleración de dos órdenes de magnitud sería posible si uno agregara todavía cantidades prohibitivas de concentrado de ácido fuerte. La presente invención reemplaza parcialmente mucho desperdicio en ácidos fuertes mediante cantidades más pequeñas de ácido oxálico para trabajar como un "activador", lo que parece ser contradictorio para el conocimiento común en química en la medida en que el pH será mayor, pero sorprendentemente la velocidad se incrementa dramáticamente en tal proporción que la reducción se termina en un par de minutos aún a un  $\text{pH} \geq 2$  moderado.

20 Aparentemente, la razón por la cual el oxálico es un componente tan crítico de la mezcla es ésta. Las oxidaciones con cromato de alcohol bencílico y ácido oxálico en lugar de proceder principalmente a través de las vías que ellos usualmente hacen cuando se separan, cuya velocidad se determina por la probabilidad de la formación de un complejo intermedio entre el ión bicromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ) y alcohol bencílico o ácido oxálico respectivamente, no procede a través de una nueva vía mezclada por medio de la cual el complejo intermedio es un anillo compuesto de una molécula de los tres componentes activos: alcohol bencílico, ácido oxálico y bicromato. Durante la oxidación sinérgica, el alcohol bencílico mantiene los dos electrones donantes mientras el ácido oxálico actúa como un activador que da solo un electrón. Para resumir, debido a la "oxidación sinérgica" existe un nuevo término de velocidad  $K_3[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4][\text{C}_7\text{H}_8\text{O}]$  además de aquellas asignadas separadamente a cada reductor:

$$-d(\text{Ln}[\text{CrO}_4^{2-}])/dt = K_1 [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + K_2 [\text{C}_7\text{H}_8\text{O}] + K_3[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4][\text{C}_7\text{H}_8\text{O}]$$

30 De esta manera  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes que, dadas ciertas condiciones de temperatura, pH y fuerza iónica, cuentan para oxidaciones separadas mientras que el  $K_3$  hace lo mismo cuando ellas se oxidan simultáneamente. En general los términos de primer orden en la concentración son despreciables, y en el presente caso esto es aún más preciso en la medida en que  $[\text{C}_7\text{H}_8\text{O}]$  es gigante. Este término también está presente si el alcohol bencílico se sustituye por otros alcoholes, pero el uso de oxálico como activador se requiere para esta aplicación. La oxidación sinérgica no se restringe a una situación donde el alcohol bencílico u otros disolventes no acuosos se utilizan sino que ésta también ocurre en soluciones acuosas, sin embargo una catálisis ácida sería aún necesaria en razón a que el  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$  son muy dependientes del pH. De lo contrario, las constantes de velocidad en las soluciones orgánicas parecen disminuir más lentamente con el elevamiento del pH, de tal manera que esta es la razón por la cual esta invención trabaja aún a un  $\text{pH} \geq 2$ .

40 En los siguientes ejemplos se muestra que la oxidación sinérgica en solución acuosa debe aún permanecer respaldada por acidez alta, mientras que en la no acuosa una acidez media se puede utilizar de manera ventajosa.

#### EJEMPLO 1

45 Tres soluciones acuosas de 25 ml se han preparado con un trasfondo uniforme de nitrato de sodio 2.5 M, ácido nítrico 0.32 M y dicromato de potasio a una concentración de cromato final de 500 ppm. En uno de ellos se ha agregado 0.0025 g de dihidrato de ácido oxálico ( $7.94 \times 10^{-4}\text{M}$ ), en el segundo se ha vertido 0.1 g de alcohol bencílico ( $3.7 \times 10^{-2}\text{M}$ ), y en el tercero ambos reductores en las mismas cantidades. Entonces, la figura 1 muestra la evolución del tiempo del  $[\text{HCrO}_4^-]$  medido mediante espectrofotometría para todas las muestras, junto con una curva de referencia trabajada mediante la adición de los datos obtenidos con las dos muestras con un reductor único.

#### EJEMPLO 2

50 Se han preparado dos muestras acuosas de 25 ml con un trasfondo uniforme de nitrato de sodio 2.5 M y dicromato de potasio a una concentración de cromato final de 1 g/l.

En uno de ellos se ha vertido 0.1 g de alcohol bencílico (punto de sobre saturación), y 0.038 g de dihidrato de ácido oxálico, junto con 5 ml de ácido nítrico al 65% para dar una concentración de 4.45M. Toma 3'21" conseguir la concentración medida espectrofotométricamente de cromato por debajo de 20 ppm.

5 La segunda se vertió en un embudo separatorio llenado con 130.5 g de alcohol bencílico, 0.67 ml de ácido nítrico al 65% y 0.038 g de ácido oxálico. Después de 1'30" de agitación y 20" de descanso antes de decantar, se midió espectrofotométricamente una concentración de cromato de 12 ppm durante un tiempo total de dos minutos desde el inicio.

10 Aunque se utilizó un volumen de ácido nítrico 7.5 veces más pequeño el proceso en el medio orgánico es claramente mucho más rápido, porque la gran concentración de alcohol bencílico en la fase orgánica no implica que toda la concentración de alcohol bencílico en la fase acuosa pudiera ser mayor que en la primera muestra, en la medida en que ésta se sobre satura con alcohol bencílico.

15 Aunque mucho del ácido oxálico se mantiene mediante la fase orgánica cuando el electrolito de ECM en éste se ha reducido, y las fases se dejan en descanso para separar, el ácido oxálico aún disuelto en la fase acuosa agotaría la fase orgánica por debajo de la concentración necesaria del activador en un par de ciclos. El alcohol bencílico y sus productos de oxidación: benzaldehído y ácido benzoico, se disuelven menos fácilmente en razón de los mayores coeficientes de distribución octanol/agua que aquel del ácido oxálico, pero porque el alcohol es un disolvente principal, la fase acuosa estaría saturada sobre 2 g/l. Aparte de las razones económicas, la única manera de lograr los costos más bajos de reductores inorgánicos es minimizar las pérdidas, un exceso de ión oxalato y alcohol bencílico impactan la eficiencia del ECM, de esta forma se incluye un extrayente líquido-líquido no tóxico insoluble en agua inerte al sistema redox como un co-disolvente de la fase no acuosa. La mejor opción ajustada para ácido oxálico, alcohol bencílico y sus productos de oxidación se vuelven la sustitución volumétrica de 30% a 50% de alcohol bencílico mediante TBP, que permite el crecimiento de los coeficientes de distribución de ácido oxálico, y alcohol bencílico entre 1.5 y 3 respectivamente a valores experimentales que exceden 5; para porcentajes sobre 50% de tiempos de reducción que son exponencialmente alargados, aunque por debajo del 30% de coeficientes de distribución entre las fases no se mejoran claramente.

25

### EJEMPLO 3

30 Un embudo de separación se llenó con soluciones de 100 ml diferentes de alcohol bencílico y un porcentaje creciente de TBP. En todos los casos, 0.091 g de ácido nítrico al 65% y 0.067 g de ácido oxálico se disolvieron en la fase orgánica antes de verter alícuotas de 20 ml de una solución acuosa de nitrato de sodio de 200 g/l cargada con 1 g/l de ión cromato. Todas las corridas se procesaron de la misma manera: 2 minutos de reducción mientras se agitaba, y 20 minutos de descanso antes de decantar la fase acuosa, y haciendo un análisis de ácido oxálico en ambas fases para determinar su coeficiente de distribución,  $K_D = \log \left( \frac{[\text{ácido oxálico}]_{\text{ORGÁNICO}}}{[\text{ácido oxálico}]_{\text{ACUOSO}}} \right)$ .

35 A pesar del hecho de que la presencia del ácido fuerte ya no es una obligación para la reducción de los cromatos, y ésta se incluyó originalmente para restringir del gasto excesivo de ácido oxálico, al limitar su papel para actuar como un "activador" más que como un ácido, la adición de la pequeña cantidad que compensa la pérdida de ión nitrato en la instalación principal es otro factor, junto con el procedimiento de trabajo para ser revisado posteriormente, para obtener una eficiencia en la proporción de alcohol bencílico oxidado y ácido oxálico para utilizar orgánicos sobre el 97% y el 85% respectivamente. Para el ácido oxálico, la eficiencia depende principalmente en su concentración: entre mayor es ésta, más cantidad de tetraco(oxalato)-cromato(III), diaco-bis(oxalato)-cromato(III) y tris(oxalato)-cromato(III) se forman durante la reducción. Estos complejos son virtualmente insolubles en la fase orgánica, de esta manera la pérdida de ácido oxálico no se puede evitar es aconsejable tener una concentración del "activador" en el rango más bajo ( $< 2 \times 10^{-3} \text{M}$ ) y rellenarlo más frecuentemente.

45 Aunque el alcohol bencílico y el TBP se pueden considerar como el mejor balance del buscado después de las propiedades tal como ellas ya se han enunciado, el alcohol se podría reemplazar por otros como el octanol, nonanol, undecanol, dodecanol o cicloheptanol, mientras que el TBP se podría reemplazar por benceno, tri-n-amil-fosfato, tri-iso-amil-fosfato, tri-sec-butil-fosfato, o tri-n-hexil-fosfato. Por el contrario, una concentración mínima de  $9 \times 10^{-4} \text{M}$  de ácido oxálico se puede sustituir difícilmente por cualquier otro activador equivalente en la fase orgánica con el fin de implementar el objetivo de la presente invención.

50 En la segunda etapa del método de la invención, el electrolito acuoso que arrastra complejos de oxalato-cromato (III) del primer reactor, se mezcla en un segundo reactor con una solución de una base fuerte seleccionada de hidróxidos alcalinos, óxidos alcalino térreos, hidróxidos alcalino térreos, carbonatos alcalinos y carbonatos alcalino térreos o mezclas de éstos, preferiblemente concentrado de hidróxido de sodio, hasta complejos de oxalato-cromato (III) se transforman a hidróxido de cromo y a oxalatos insolubles.

55 El electrolito no se debe decantar al segundo reactor al ser agregada dicha solución de la base fuerte sino por el contrario, el segundo reactor debe contener la solución de la base fuerte antes de la llegada del electrolito, aunque

los impulsores agiten la mezcla de tal manera que la alcalinidad del electrolito sea mucho mayor que la final ( $\text{pH} \geq 12$ ) la mayor parte del tiempo.

5 Tal gradiente de largo tiempo de pH es fundamental para inducir una transformación similarmente súbita de los complejos de oxalato-cromato (III) en hidróxido de cromo y oxalatos. Si los complejos de oxalato-cromato (III) no se  
 10 removieran a nivel de traza, el cromo metálico se podría depositar sobre la superficie del cátodo durante el proceso ECM subsecuente que producen un cambio en la geometría que se va a copiar sobre las piezas maquinadas. Si la progresión hasta de un pH 12 fuera constante, el peso del hidróxido de sodio requerido para conseguir al mismo pH final sería mayor y los complejos se estabilizarían en la solución, dando como resultado tal mayor tiempo (horas) y/o temperatura para deshacerse de ellos lo que no sería compatible con el procedimiento como se explicará posteriormente.

15 Al mismo tiempo, tal alcalinidad alta al inicio de la nueva etapa en la remoción de los orgánicos, proveniente del nivel de mg/l a aquel de trazas, al soltar una "reacción Cannizzaro" que desproporciona estequiométricamente las moléculas de benzaldehído mediante la reacción entre ellas mismas para dar alcohol bencílico y ácido benzoico. En razón a que la solución se sobresatura de nuevo con ambos, el alcohol bencílico forma una nueva fase que se retirará y almacenará para utilizarse como se explicará posteriormente, y los precipitados de benzoato de sodio que se van a co-filtrar con el hidróxido de cromo y el lodo de ECM al regresar a la instalación ECM principal. Como el  $\text{pH} \geq 12$  la mayor parte del hidróxido de cromo se disuelve en esta etapa como  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ , de manera que tal que el bloqueo causado por grandes volúmenes de precipitados no es una preocupación en esta etapa.

20 Es importante para la economía del proceso enfatizar que estas reacciones obligatorias como lo son ellas, no requieren más gasto de hidróxido de sodio que aquel necesario para mantener el pH del electrolito dentro de un rango de trabajo estable, de tal manera que ellas no representan un costo extra. Se debe tener en cuenta que el ECM de las aleaciones de níquel-hierro-cromo produce muchos iones metálicos en solución que hidrolizan el agua, y originan que el pH caiga rápidamente si no se dosifica periódicamente el hidróxido de sodio. Lo que hace la invención es manejar la misma cantidad de alcalinos de una manera diferente, utilizando éste primeramente en  
 25 concentraciones más altas en purgas de volumen pequeño para efectuar las reacciones anteriormente mencionadas, y mezclar finalmente este electrolito tratado con un pH alto con la corriente principal para balancear un pH aproximadamente constante de ciclo a ciclo.

30 Sin embargo el hidróxido de sodio es el alcalino preferido en toda esta invención, éste se puede sustituir alternativamente por otros óxidos, hidróxidos, o carbonatos de sodio, potasio, magnesio o calcio con resultados similares.

El método tiene lugar en una instalación auxiliar no costosa, fácil de implementar sobre una instalación ECM. Aunque dicha instalación está soportada por un número de sistemas, básicamente consiste de dos reductores de tanda consecutivos:

35 - Un primer reactor que tiene una funcionalidad de extracción discontinua líquido-líquido, contiene la solución orgánica reductora en la cual viene una purga de la instalación ECM principal con el fin de llevar a cabo la reducción del cromato, la extracción de los productos de oxidación de alcohol bencílico hacia la fase orgánica, la extracción de los complejos de oxalato-cromato (III) hacia la fase acuosa, y el establecimiento final de las fases orgánica y acuosa.

40 - Un segundo reactor que recibe el electrolito reducido para incrementar el pH a  $\geq 12$  al agregarlo a una solución de hidróxido de sodio concentrada. Este reactor toma responsabilidad principalmente por romper los complejos oxalato-cromato (III) a parte y completar la remoción de los orgánicos disueltos en el electrolito ECM a nivel de traza, porque la precipitación actual y la remoción del hidróxido de cromo tiene lugar en la instalación ECM principal cuando el electrolito tratado regresa.

45 En el primer reactor, las purgas de electrolito de la instalación del ECM principal mantiene en contacto, sin la disolución presente de las fases, con al menos 5 veces su propio volumen de medio orgánico a una temperatura igual o mayor que aquella del proceso ECM, por medio de una agitación mecánica durante unos pocos minutos. Después de un período de descanso, las fases acuosas se decantan en el fondo arrastrando los complejos de oxalato-cromato (III) inherentes a la reducción del cromato en la presencia de ácido oxálico, mientras que la mayoría del benzaldehído y el ácido benzoico producido por la oxidación del alcohol bencílico permanece en la fase orgánica superior; la oxidación del ácido oxálico simplemente genera dióxido de carbono que se separa del reactor.

50 El electrolito se drena eventualmente al segundo reactor donde la concentración de hidróxido de sodio agitada está esperando que ésta se eleve a un  $\text{pH} \geq 12$ . Como resultado los complejos de Cr(III) se dividen en hidróxido de cromo y oxalatos, desproporcionados de benzaldehído, el alcohol bencílico forma una capa delgada sobre la parte superior del electrolito tratado y una parte pequeña de sólidos gelatinosos (principalmente benzoato de sodio y oxalato de sodio) caen al fondo, por lo tanto el electrolito, excepto para las colas del alcohol bencílico sobre la parte superior, se  
 55 pueden retrobombear a la instalación ECM principal al mismo lugar de las purgas, estar listas para uso. Las colas se

5 deben almacenar preferiblemente hasta el momento en el cual el benzaldehído acumulado en la fase orgánica del reactor anterior se remueva mediante un proceso similar, como se subraya adelante. Como resultado de estas acciones, las concentraciones de los iones nitrato y cromato en la instalación ECM se mantienen continuamente dentro de un rango estrecho sin concentraciones perjudiciales de los orgánicos, y libres de tiempo muerto operacional en el proceso ECM. Como un efecto secundario del rango de pH dentro del cual se efectuó la reducción de cromato, la mayor parte de los iones de nitrito en la solución ECM se reoxidan a nitrato debido a la toma precisa de electrones por el cromato, los tratamientos adicionales de esta manera ya no son necesarios para mantener la concentración del nitrato por debajo de 100 ppm.

10 Con el fin de que la fase orgánica en el primer reactor mantenga un desempeño adecuado, a parte del rellenado de la fracción pequeña de alcohol bencílico y ácido oxálico oxidado después de varios ciclos de trabajo, éste se debe tratar con una solución concentrada de base fuerte como hidróxido de sodio, por ejemplo, durante la parada de mantenimiento programada de la instalación ECM principal, para desproporcionar el benzaldehído una vez de nuevo a alcohol bencílico y precipitar el benzoato de sodio, de tal manera que la solución orgánica recupera su composición inicial cuando se neutraliza de nuevo con ácido nítrico. Una buena parte del hidróxido requerido se puede obtener de las colas almacenadas durante la operación del segundo reactor, mezcladas con todo el alcohol bencílico acumulado ciclo tras ciclo.

El procedimiento de la presente invención pone estos aspectos juntos para resolver muchos de los inconvenientes asociados a otros métodos conocidos:

- éste corta los costos comparativos de operación.
- 20 • Cuando se compara con métodos basados en azufre inorgánico que llevan reductores, aunque la solución propuesta es claramente más costosa al comienzo, el costo final de los reactivos consumidos es similar o inferior en razón a que su eficiencia excede el 90%. Por el contrario, los reductores inorgánicos producen toneladas de lodos inútiles enriquecidos con hierro cuyo manejo es muy generador de pérdidas mientras que el método propuesto genera un peso mucho más bajo de lodo valioso para los procesos de reclamación de níquel.
- 25 • Cuando se compara con el método de peróxido de hidrógeno, la microfiltración y la electrodiálisis, además de razonamientos similares a cerca del reductor, la instalación propuesta es mucho más simple, ésta no requiere equipo costoso ni gasto (por ejemplo, membranas bipolares) y la tarifa de energía de bombeo es muy inferior (no se requiere bomba de alta presión), entonces los costos de inversión y mantenimiento se disminuyen por lo tanto grandemente.
- 30 - Esto permite implementar una ejecución casi continua, que mantiene la concentración de cromato en un rango estrecho por debajo de 500 ppm para homogenizar las condiciones de trabajo de las soluciones ECM.
- Esto no interfiere con detrimento en el proceso ECM, en razón a que los productos finales están simplemente presentes a niveles de traza; los productos de oxidación inicialmente se desvanecen como dióxido de carbono, o eventualmente lo hacen durante el proceso ECM por una oxidación no notoria sobre la parte. Los productos de reducción de cromato se transforman en hidróxidos mediante la alcalinización rápida.
- 35 - Esto minimiza el volumen de lodos porque, a parte del hidróxido de cromo inherente a la reducción del Cr(VI), solo pequeñas cantidades de orgánicos se agregan, las cuales a su vez se descomponen térmicamente en hornos rotatorios durante la reducción de lodos a metales finos sin desarrollar humos tóxicos.
- Esto hace innecesario el manejo de desperdicios producido al incrementar el volumen de la solución, en la medida en que ya no es necesario utilizar adiciones masivas de ácidos fuertes para aproximar la velocidad de reducción de los reductores inorgánicos. La mejora está basada en el "efecto de activación" del ácido oxálico durante la "oxidación sinérgica" con alcohol bencílico y en la insolubilidad de la solución reductora como ésta ya se ha explicado.
- 40 - Esto promueve un tratamiento conjunto simplificado del electrolito ECM, en razón a que operaciones o tratamientos adicionales sobre el electrolito, tal como la disolución de nitrato o cloruro de sodio sólido, la regulación del pH en la entrada de la máquina ECM, o la remoción de nitritos ya no se requiere para recuperar la condición operacional completa. Con la implementación de la instalación vieja propuesta, la instalación ECM principal se puede rebajar a un par de tanques con equipo convencional para filtración de sólidos y control de temperatura.
- 45

Procedimiento operacional de la instalación auxiliar

50 Un volumen de electrolito se toma periódicamente de la instalación ECM principal mientras ésta normalmente corre, y se envía al primer reactor de la instalación auxiliar mediante cualquier sistema de bombeo o decantación. El

rellenado de la instalación ECM principal con electrolito tratado proveniente del segundo reactor se lleva a cabo inmediatamente sobre la misma base regular. Este electrolito había terminado el ciclo previo con un contenido máximo de cromato por debajo de 10 ppm.

- 5 En razón a que el volumen total del electrolito en la instalación principal fluctúa entre dos etapas, el volumen purgado es un compromiso entre el límite superior sobre el cual el trabajo normal de la instalación ECM principal estaría en riesgo, y un límite inferior bajo el cual la remoción completa del cromato en la purga resultaría en niveles de cromato mayores que los esperados para la solución en la instalación principal. Típicamente, si las máquinas ECM alimentadas por una instalación están corriendo a chorros completos no se debe tratar menos del 10% del volumen total de la instalación cada 20 minutos para mantener la concentración de cromato bajo 500 ppm.
- 10 Con el fin de que la instalación auxiliar corra todo el tiempo, se debe incluir alguna clase de tanques de almacenamiento externos a los reactores para suministrarles algunas de las siguientes sustancias cuando se requieran por los dispositivos de control, preferiblemente sobre una base automática: alcohol bencílico/disolvente TBP, ácido nítrico o clorhídrico concentrado, ácido oxálico/suspensión de alcohol bencílico, e hidróxido de sodio concentrado.
- 15 El primer reactor puede ser cualquiera seleccionado entre un amplio rango de posibles diseños, por ejemplo, mezclador-asentador, ciclón, o centrífuga, para efectuar extracciones líquido-líquido en etapas en tanto que ellas tengan capacidades de agitación forzadas, por ejemplo, impulsores, y sean adecuadamente dimensionadas con el fin de mezclar y contener una dispersión de fases insolubles hechas del volumen seleccionado del electrolito ECM purgado, y un volumen de solución reductora al menos 5 veces mayor. Además, éste se debe designar para asentar y evacuar sólidos, de tal manera que la fase más pesada así como también algo de los lodos sólidos esperados se pueda evacuar tal como se describe posteriormente.
- 20 Antes de la llegada del electrolito una revisión del nivel entre los límites preestablecidos debe ser suficiente para saber cuando es necesario agregar alcohol bencílico/disolvente TBP proveniente de su tanque de almacenamiento. En razón a que el alcohol bencílico no está solamente sujeto a pérdidas de arrastrado sino también a oxidación, la experiencia establecerá el grado de enriquecimiento de alcohol bencílico que el disolvente almacenado debe tener para mantener la proporción de alcohol bencílico/TBP constante.
- 25 Las adiciones de ácido fuerte provenientes de su tanque de almacenamiento sobre la fase orgánica no requieren dispositivos de control, se puede calcular para balancear la pérdida de ión nitrato o cloruro en los filtros de lodo de la instalación ECM principal, de acuerdo a una inyección mínima por ciclo. Una vez que ésta se ha ajustado, la concentración de ácido oxálico adecuada se puede lograr simplemente al mantener el pH de la mezcla heterogénea (cuando el electrolito se ha vertido) preferiblemente entre 2.0 y 2.5, sin importar cuanto ácido fuerte se agrega. La concentración de ácido oxálico se puede controlar sensiblemente por las lecturas del pH de la mezcla heterogénea en tal proporción que cualquier dispositivo de control proporcional no costoso que se prenda y apague entre ambos extremos de pH debe ser suficiente para ajustar los niveles requeridos de ácido oxálico sobre una base continua.
- 30 Una vez que ha finalizado la etapa de reducción, la agitación se debe detener y el reactor permanece inactivo durante un corto tiempo requerido para completar la separación de las fases que deja el electrolito ECM en el fondo del reactor. Durante el establecimiento de la solución en el reactor, el segundo debe haber recibido un concentrado de hidróxido de sodio de tal manera que después de haber decantado la fase acuosa al reactor el pH eventual de la solución se eleva a  $\geq 12$ . El peso presente del hidróxido de sodio agregado se afina de tal manera que el pH del electrolito de la instalación ECM principal permanezca estable a un valor preestablecido dentro de un rango de operación 8-11 para el porcentaje presente de volumen que se purga periódicamente.
- 35 El segundo reactor donde tiene lugar la alcalinización es un reactor de propósito general con capacidades de agitación y equipado con un sistema para retener las "colas del proceso" de cierto volumen. Esto significa que la salida debe ser suficientemente delgada y larga para retener aproximadamente 0.1% del volumen total del electrolito tratado cuando un cambio de nivel mínimo en el extremo superior de esta salida ya no se cubre, lo que apaga la válvula automática en el fondo de la salida. El reactor se debe regresar mediante un depósito auxiliar donde estas colas se descargan y almacenan para procesamiento posterior. Una vez que el electrolito se ha vertido sobre la base fuerte, solamente unos pocos minutos de agitación se necesitan para completar todas las reacciones, y enviar el electrolito junto con algunos de los desperdicios insolubles de benzoatos y oxalatos de regreso a la instalación ECM principal, excepto para dichas colas.
- 40 Las colas residuales se componen principalmente de alcohol bencílico y otros orgánicos disueltos en ésta, y si ellos se bombean inmediatamente de regreso al primer reactor mucha de la acidez necesaria para trabajar terminaría innecesariamente y antieconómicamente desperdiciada en su lugar, de tal manera que las colas se recogen hasta que ellas se pueden utilizar ventajosamente cuando se requiera retirar el benzaldehído, mediante una reacción similar, en ciclo acumulado después del ciclo en la fase orgánica del primer reactor. Las transformaciones a un pH alto son mucho menos consumidoras de tiempo que la secuencia completa de tareas en el primer reactor, de esta
- 45
- 50
- 55

manera el segundo reactor puede permanecer solo hasta que el electrolito reutilizable se pueda llevar de regreso a la instalación principal, y luego recargarlo con el concentrado de base fuerte sin tiempos muertos a la salida del primer reactor.

Etapas de mantenimiento de la instalación auxiliar

- 5 En la medida en que los ciclos de reducción ocurren en el primer reactor, la fase orgánica gana lentamente concentración en ácido benzoico, pero por encima de todo en benzaldehído. Con el fin de evitar la pérdida de poder reductor en el largo plazo la instalación auxiliar se inventa para hacer periódicamente una detención de mantenimiento corta, preferiblemente que coincidan con las paradas de mantenimiento de la instalación ECM principal.
- 10 El benzaldehído debe ser desproporcionado en el reactor mientras este solo contenga la fase orgánica, por medio de un concentrado de hidróxido de sodio cuyo peso en el álcalis sea igual a aquel del benzaldehído que se va a retirar. Toma mucho tiempo vaciar el depósito auxiliar de colas en el primer reactor, deshacerse del pH alto que permanece del alcohol bencílico y otros orgánicos acumulados, de tal manera que la cantidad de base fuerte adicional consumida es mucho más pequeña. El benzoato de sodio insoluble se puede retirar fácilmente al bombear el contenido del reactor a los medios de filtrado incluidos en la instalación principal solo al divergir la salida de dichos filtros para hacerlos regresar de nuevo al reactor. Finalmente, es solo necesario agregar suficiente ácido fuerte para conseguir un pH de 4 y ácido oxálico por debajo de un pH de 2 para dejar el reactor preparado para reasumir su trabajo usual.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- 20 La descripción de los diferentes componentes del sistema suministrado anteriormente se complementa con una serie de dibujos destinados a facilitar el entendimiento de su estructura de operación.

La Figura 1 es una demostración presente de la reducción sinérgica de cromato al representar la evolución del tiempo presente y aquella esperada de las contribuciones únicas.

- 25 La Figura 2 es una gráfica de una instalación para el método de la invención. En dichas figuras se indican las siguientes referencias:

1. Instalación de Maquinado Electroquímico (ECM)
2. Primera válvula
3. Primer reactor
4. Impulsador del primer reactor
- 30 5. Dispositivos de control de pH del primer reactor
6. Escala de nivel del primer reactor
7. Bomba de  $C_7H_8O$  + disolvente TBP
8. Bomba de recirculación
9. Tanque de  $C_7H_8O$  almacenado + disolvente TBP
- 35 10. Tolva con suspensión almacenada
11. Tanque de solución de hidróxido de sodio
12. Segunda válvula
13. Segundo reactor
14. Impulsador del segundo reactor
- 40 15. Dispositivos de control de pH del segundo reactor

- 16. Bomba de la solución de hidróxido de sodio almacenado
- 17. Bomba del segundo reactor
- 18. Tercera válvula
- 19. Cuarta válvula
- 5 20. Escala de nivel mínimo
- 21. Bomba del primer reactor.
- 22. Medios de filtro
- 23. Tanque de ácido nítrico
- 24. Bomba de dosificación
- 10 25. Quinta válvula
- 26. Sexta válvula
- 27. Séptima válvula
- 28. Depósito auxiliar

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

15 En un método preferido de la invención, una primera etapa de reducir el contenido de cromato del electrolito ECM se mezcla con una solución orgánica que tiene lugar en un primer reactor (3), como se muestra en la figura 2, cuyo disolvente es una mezcla volumétrica 7:3 a 1:1 de alcohol bencílico y TBP, donde el ácido nítrico y ácido oxálico se disuelven en un rango de concentraciones, desde  $1.3 \times 10^{-5}$  a  $10^{-4}$  M, y desde  $9 \times 10^{-4}$  a  $5 \times 10^{-3}$  M respectivamente. Esta solución es forzada a mezclarse heterogéneamente con el electrolito ECM en una proporción mínima de 5 volúmenes de fase orgánica a 1 volumen de fase acuosa.

20 La segunda etapa del acondicionamiento alcalino del electrolito después de la reducción tiene lugar en el segundo reactor (13).

25 En la figura 2 se muestra una instalación para el método de la invención que consiste de una primera válvula (2) que introduce el electrolito ECM que viene de la circulación ECM, en un primer reactor (3) conectado al segundo reactor (13) por una segunda válvula (12), que está conectada con un depósito auxiliar (28) por una tercera válvula (25), en diferentes alturas para permitir que la gravedad transfiera el flujo desde la parte superior a la inferior al abrir y cerrar a tiempo la primera (2), segunda (12) y tercera (25) válvula.

En el modo de trabajo usual, el controlador del ciclo debe establecer una secuencia de etapas, con ambos reactores sincronizados, de acuerdo a las siguientes etapas (normalizadas para un ciclo de 20 minutos):

TIEMPO GASTADO (min)	ACCIÓN EN EL PRIMER REACTOR (3)	ACCIÓN EN EL SEGUNDO REACTOR (13)
1'	Nivel de ajuste	Agitación (reacciones simultáneas*)
2'	Entrada del electrolito desde el ECM	Agitación (reacciones simultáneas*)
3'	Entrada del electrolito desde el ECM	Agitación (reacciones simultáneas*)
4'	Entrada del electrolito desde el ECM	Separación de fases

TIEMPO GASTADO (min)	ACCIÓN EN EL PRIMER REACTOR (3)	ACCIÓN EN EL SEGUNDO REACTOR (13)
5'	Entrada del electrolito desde el ECM	Separación de fases
6'	Entrada del electrolito desde el ECM	Mantenido
7'	Agitación (pH establecido)	Mantenido
8'	Agitación (reducción de cromato)	Mantenido
9'	Agitación (reducción de cromato)	Salida del electrolito del ECM
10'	Separación de fases	Salida del electrolito del ECM
11'	Separación de fases	Salida del electrolito del ECM
12'	Separación de fases	Salida del electrolito del ECM
13'	Separación de fases	Salida del electrolito del ECM
14'	Separación de fases	Drenaje de colas
15'	Separación de fases	Entrada de NaOH
16'	Salida del electrolito al segundo reactor (13)	Agitación y entrada desde el primer reactor (3)
17'	Salida del electrolito al segundo reactor (13)	Agitación y entrada desde el primer reactor (3)
18'	Salida del electrolito al segundo reactor (13)	Agitación y entrada desde el primer reactor (3)
19'	Salida del electrolito al segundo reactor (13)	Agitación y entrada desde el primer reactor (3)
20'	Salida del electrolito al segundo reactor (13)	Agitación y entrada desde el primer reactor (3)

\* Estas reacciones simultáneas implican desvanecer los complejos de oxalato-cromato(III) y aldehídos

- 5 - Primero una escala de nivel (6) en el primer reactor (3) revisa el nivel mínimo con el fin de ajustarlo, si es necesario, por medio de una bomba (7) entubada a un tanque (9) que almacena el  $C_7H_8O$  + el disolvente TBP que mantiene una proporción volumétrica de alcohol bencílico a TBP mucho mayor que aquella del primer reactor (3), es decir 100:1, para la pérdida de la sustancia activa redox es mucho mayor que la pérdida del extrayente.
- Luego la primera válvula (2) se abre durante el tiempo necesario para transferir el volumen del electrolito ECM que se va a tratar hacia el primer reactor (3), mientras la segunda válvula (12) permanece cerrada.
- 10 - Luego, se inicia la agitación en el primer reactor (3) por un impulsador (4). Ésta permanece corriendo aunque la mezcla de fases es forzada a lo largo con la reducción del cromato. Durante esta etapa, el dispositivo de control de pH (5) es capaz de prender la bomba de recirculación (8) de la mezcla si el pH > a 2.5 y apagarla cuando el pH es < 2. La bomba de recirculación (8) maneja un flujo de succión "venturi" de la suspensión almacenada en la tolva (10) que está compuesta de ácido oxálico sobre saturado en alcohol bencílico. En esta etapa un volumen mínimo fijo de 65% de ácido nítrico proveniente del tanque (23) se envía a una bomba de dosificación (24).

- Después de eso, la agitación del impulsador (4) se detiene para permitir que las fases queden separadas. Mientras tanto no se permite que ninguna adición a través de las entradas o válvulas (7, 8, 19, o 24), mientras que la primera válvula (2) y la segunda válvula (12) permanecen cerradas. El fondo del primer reactor (3) debe tener un área de asentamiento calibrada al volumen esperado del electrolito ECM que va hacia abajo allí.

5 - Aproximadamente un minuto antes de la abertura de la segunda válvula (12), se revisa que la tercera válvula (18) esté abierta, opuesta a la cuarta válvula (19), para prender y apagar el bombeo (16) de la solución de hidróxido de sodio al 50% almacenada situada en un tanque (11). El tiempo de activación es más corto de un minuto.

10 - Una vez que se ha dosificado el hidróxido de sodio, se abre la segunda válvula (2) durante el mismo tiempo que aquel utilizado por la primera válvula (2), aunque el resto de las válvulas y las entradas al primer reactor (3) permanezcan cerradas, para verter el electrolito reducido hacia abajo al segundo reactor (13) donde el concentrado de hidróxido de sodio ya está esperando bajo una agitación forzada con un impulsador (14). Un dispositivo de control de pH (15) actúa sobre el bombeo (16) para ajustar si el pH < 12 debido a posible exceso de la cantidad inicial de cromato que genera una mayor concentración de complejos de oxalato-cromato(III) que, a su vez, requiere más hidróxido de sodio para transformarse en hidróxido de cromo.

15 - Al cerrar todas las válvulas de entrada, la agitación del impulsador (14) del segundo reactor se apaga durante un "tiempo de ocio" para mantener ambos reactores sincronizados durante el cual los restos de alcohol bencílico, que pueden aparecer como resultado de la desproporción del benzaldehído, se acumulan como una película delgada sobre la parte superior del electrolito.

20 - Una vez que el "tiempo de ocio" se termina, la bomba del segundo reactor (17) se prende para enviar el contenido del reactor (13) de regreso a la instalación ECM principal (1) hasta que la escala de nivel mínimo (20) detiene la acción.

El flujo del electrolito bombeado al circuito ECM (1) no requiere ningún tratamiento adicional para llegar a la instalación principal porque:

25 • La temperatura es típicamente mayor que aquella del circuito ECM (1) como resultado de la secuencia de las reacciones exotérmicas, lo que es perfectamente adecuado para el control de temperatura en el circuito ECM (1) que lo ajusta en la entrada de la máquina ECM por medio de enfriamiento controlado del flujo.

30 • El desperdicio sólido descargado con el lodo galvánico en el circuito ECM (1) es de lejos más pequeño que aquel producido por la reducción con los químicos inorgánicos, lo que evita la desvalorización del níquel por la disolución excesiva, mientras que los oxalatos y los benzoatos incorporados no son inconveniente para la comerciabilidad del producto en razón a que ambos se descomponen térmicamente sin liberación de tóxicos.

• El pH del electrolito se puede ajustar eventualmente a cualquier valor sobre 12 sobre una base experimental, para balancear de manera precisa la disminución que el electrolito sufre durante el ECM en el circuito ECM (1).

35 - En la medida en que el flujo se detiene automáticamente por la escala de nivel mínimo (20), las colas retenidas a la salida del reactor se pueden drenar completamente hacia el depósito auxiliar (28) sobre la tercera válvula abierta (25) para almacenar así todo el alcohol bencílico alcalinizado.

40 Respecto a la implementación del modo de mantenimiento en la realización preferida, limitada para retirar la concentración excesiva de benzaldehído en la fase orgánica, es conveniente hacer coincidir la parada de mantenimiento a ambas instalaciones principal y auxiliar porque se demanda un diferente ajuste de la instalación ECM principal. Es necesario abrir la primera válvula (2) que se cierra al final del ciclo en el reactor (3), pero en lugar de fluir hacia abajo el electrolito desde el circuito ECM (1) la salida de los medios de filtro (22) en las instalaciones ECM (1) debe haber sido preajustada de tal manera que el flujo que alcance en los filtros desde el primer reactor (3) hasta una bomba (21) regrese al reactor a través de una primera válvula (2). Con el fin de hacer coincidir la configuración de la instalación auxiliar solo es necesario cambiar el estado de seleccionar la tercera válvula (18) y la cuarta válvula (19), al abrir la cuarta válvula (19) y cerrar la tercera válvula (18), mientras que los dispositivos de control de pH (5) y el nivel (6) en el primer reactor (3) se deshabilitan.

45 Cuando se ha cambiado la configuración el bombeo (16) se enciende, primeramente manteniendo la séptima válvula (27) abierta y la sexta válvula (26) cerrada para descargar el depósito auxiliar (28) en el primer reactor (3), y segundo cerrando (27) y abriendo (26) durante el tiempo necesario para transferir un volumen del 50% de solución de hidróxido de sodio desde el tanque de solución de hidróxido de sodio (11) del primer reactor (3) y la agitación con el impulsador (4) se enciende. Los cálculos precisos de la base requerida dependerán del volumen presente y del contenido de alcalinidad de las colas, así como también la cantidad de benzaldehído acumulado y la frecuencia de la parada de mantenimiento general. Por ejemplo, 1,200 litros de 50% de concentrado de hidróxido de sodio

## ES 2 639 025 T3

corresponde a la acumulación de cromato trimestralmente en una instalación ECM con un nivel de 40,000 amps que trabaja 120 horas a la semana con 25% de tiempo muerto.

- 5 Después de 1 hora, el proceso debe haber sido capaz de desproporcionar cuantitativamente una concentración de aldehído tan alta como 1.5 M en alcohol y ácido carboxílico, por lo tanto la agitación (4) se apaga y el bombeo (21) se prende para hacer que el contenido completo del primer reactor (3) vaya a través de los medios de filtro (22) en la instalación ECM (1). El benzoato de sodio y el oxalato de sodio residual se retiene como sólidos insolubles en los medios de filtrado aunque la corriente principal de alcohol bencílico regresa completamente al primer reactor (3), primeramente al bombear y aplicar finalmente una sobre presión de aire seco en la tubería de filtro o por métodos equivalentes conocidos por todos los expertos en la técnica.
- 10 Con el fin de evitar que la segunda válvula (12) en el primer reactor (3) se bloquee durante el modo de trabajo usual, la salida de la tubería de succión de la bomba (21) debe ser diferente de aquella de la segunda válvula (12), adicionalmente debe ser convenientemente cubierta o protegida de la entrada de lodo durante la parada de mantenimiento por los métodos conocidos por todos los expertos en la técnica.
- 15 Una vez el filtrado se termina, mientras que la bomba del primer reactor (21) permanece dosificando la bomba (24) se debe prender durante el tiempo necesario para dosificar tanto como el 65% de ácido nítrico al primer reactor (3) desde el tanque de ácido nítrico (23) según se requiera para alcanzar un pH 4; y finalmente el dispositivo de control de pH (6) se debe rehabilitar para actuar sobre la bomba del disolvente almacenado (7) con el fin de clasificar finamente a un valor cercano a aproximadamente 2 al agregar la suspensión de ácido oxálico (9) para dejar la instalación completamente operativa para regresar al modo de trabajo usual.
- 20 El pH para el segundo reactor mantiene un pH constante en el circuito ECM (1) entre 8 y 11, de acuerdo al volumen presente de las purgas tomadas del circuito ECM (1) y el tiempo entre las purgas.

Para una concentración dada de ácido nítrico dosificado, un control activo basado en pH de las adiciones de ácido oxálico asegura que la concentración de ácido oxálico está dentro de dichos límites cuando el pH se mantiene dentro de un rango de 2 a 2.5.

- 25 La solución de ECM que se va a procesar se puede hacer de cloruro de sodio, en lugar de nitrato de sodio, y el ácido mineral para compensar por las pérdidas de iones cloruro puede ser ácido clorhídrico, en lugar de ácido nítrico.

- 30 Una instalación auxiliar piloto se ha construido con el fin de probar el método de esta invención así como también otras alternativas que mantengan una eficiencia del ECM constante (disolución anódica que no se afecta sensiblemente), y se puede utilizar como una instalación ECM simple. Otros que no cumplen estos requisitos ni siquiera se consideran.

MET No. 1: Reducción con sulfato ferroso. Remoción de sulfatos con nitrato de bario.

MET No. 2: Reducción con peróxido de hidrógeno a pH bajo.

MET No. 3: Reducción de fluido bifásico de acuerdo con la presente invención.

- 35 Para esta comparación no es necesaria la corrida continua. Ésta tiene 5 purgas de 1000 litros desde una instalación ECM que mantiene 50,000 litros de 200 g/l del electrolito nitrato de sodio cargado con 1 g/l de ión cromato, para tratarlos hasta uno por uno con el mismo método, y luego bombearlos de regreso a la instalación ECM todos. Finalmente una prueba convencional de eficiencia anódica del ECM se hace para revisar la solubilidad del electrolito.

- 40 La siguiente tabla suma los resultados que soportan las aseveraciones hechas en el "resumen de la invención".

MÉTODO	No. 1	No. 2	No. 3
pH actual	8	1	2.5
Reactivos gastados	205 kg FeSO <sub>4</sub>	236 kg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30 %)	60 kg de H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	195 kg Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	485 kg HNO <sub>3</sub> (65%)	47 kg C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O

ES 2 639 025 T3

MÉTODO	No. 1	No. 2	No. 3
Eficiencia de reactivos	59%	31%	92%
Tiempo para $[\text{CrO}_4^{2-}] \leq 10$ ppm	1' <	N/A (min. 122 ppm)	1'41"
Costo de reactivos	293 .52	73.91	56.17
Volumen de lodo	656 litros	25 litros	26 litros
Contenido de Ni en el lodo	< 1% peso	8% peso	8% peso
Costo del manejo de lodo	80.99	-1.04	-1.02
Incremento del volumen hasta constante $[\text{NO}_3^-]$	230 litros	1576 litros	0 litros
Costo del incremento del volumen	11.36	77.83	0
Costo total	385.87	150.7	55.17
Eficiencia del ECM (electrolito)	88.3%	88.2%	88.2%

Los costos no corresponden a dinero actual. Se ha normalizado a un valor absoluto mínimo calculado por fuera de los precios del mercado real, y el porcentaje del níquel corresponde a un promedio supuesto para ser obtenido, cuando el "lodo libre de níquel" que resulta de la reducción de Cr(III) se agrega al "lodo que lleva níquel" que se obtiene después de maquinar una aleación de referencia de níquel-hierro-cromo en la proporción necesaria para conseguir 1 g/l de cromato en solución.

5

## REIVINDICACIONES

1. Un método de obtención electrolito reutilizable del Maquinado Electroquímico de partes hechas de níquel, hierro y cromo, caracterizado porque comprende:
- 5
- una primera etapa de reducción del contenido de cromato del electrolito de Maquinado Electroquímico en un primer reactor (3), en la que:
  - se agita una mezcla heterogénea bifásica de:
- 10
- purgas de electrolito acuoso de la instalación de Maquinado Electroquímico (1) de partes hechas de níquel, hierro y cromo, junto con
  - una solución orgánica, cuyo disolvente es una mezcla insoluble en agua de alcohol bencílico y un extrayente seleccionado entre compuestos aromáticos, poli-amil-fosfato o poli-alquil-fosfato, y cuyo soluto es una mezcla de ácido oxálico, como un activador, y un ácido fuerte seleccionado entre ácido nítrico y ácido clorhídrico, en concentraciones no mayores de  $5 \times 10^{-3}$  M y  $10^{-4}$  M respectivamente,
- 15
- se deja reposar la mezcla heterogénea bifásica obtenida, de tal manera que el electrolito acuoso se asiente en el fondo del primer reactor (3), arrastrando los complejos de oxalato-cromato (III) inherentes a la reducción de cromato en la presencia de ácido oxálico, mientras que la mayor parte del benzaldehído y el ácido benzoico producido por la oxidación del alcohol bencílico permanecen en la fase orgánica superior,
- 20
- una segunda etapa de alcalinización, en la cual el electrolito acuoso que arrastra los complejos de oxalato-cromato (III) del primer reactor (3), se mezclan en un segundo reactor (13) con una solución de una base fuerte del grupo seleccionado entre hidróxidos alcalinos, óxidos alcalino térreos, hidróxidos alcalino térreos, carbonatos alcalinos y carbonatos alcalino térreos o mezclas de éstos, hasta que los complejos de oxalato-cromato (III) se transforman a hidróxido de cromo y oxalatos insolubles, consiguiendo electrolito reutilizable con concentraciones estables de ión cromato por debajo de 500 ppm.
- 25
2. El método de la reivindicación 1 en donde el electrolito acuoso purgado de la instalación de Maquinado Electroquímico (1) está hecho de cloruro de sodio, y el ácido fuerte de la solución orgánica de la mezcla heterogénea bifásica es ácido clorhídrico.
3. El método de la reivindicación 1 en donde el electrolito acuoso purgado de la instalación de Maquinado Electroquímico (1) está hecho de nitrato de sodio, y el ácido fuerte de la mezcla orgánica de la mezcla heterogénea bifásica es ácido nítrico.
- 30
4. El método de acuerdo con las reivindicaciones 2 y 3 en donde el disolvente de la mezcla orgánica comprende una proporción volumétrica alcohol:extrayente entre 70:30 y 50:50.
5. El método de acuerdo a las reivindicaciones previas en donde la base fuerte es hidróxido de sodio.
- 35
6. El método de acuerdo a las reivindicaciones previas en donde la película de alcohol bencílico alcalinizado sobre la parte superior del segundo reactor (13) obtenido del benzaldehído disuelto producido por la oxidación de alcohol bencílico en el primer reactor (3), se mantiene sistemáticamente en un depósito auxiliar (28) y utilizado durante la parada de mantenimiento para retirar la concentración excesiva de benzaldehído en la fase orgánica del primer reactor (3).
- 40
7. Instalación auxiliar para la obtención de electrolito reutilizable en la instalación de Maquinado Electroquímico (1) de partes hechas de níquel, hierro y cromo de acuerdo al procedimiento de la reivindicación 1 caracterizada por que comprende:
- 45
- un primer reactor (3), que contiene una solución orgánica cuyo disolvente es una mezcla insoluble en agua de alcohol bencílico y un extrayente seleccionado entre compuestos aromáticos, poli-amil-fosfato o poli-alquil-fosfato, y cuyo soluto es una mezcla de ácido oxálico, como un activador, y un ácido fuerte seleccionado entre ácido nítrico y ácido clorhídrico, en concentraciones no mayores de  $5 \times 10^{-3}$  M y  $10^{-4}$  M respectivamente, conectado con la instalación de Maquinado Electroquímico (1) mediante una primera válvula (2) y que comprende un impulsador (4), un dispositivo de control de pH (5) y una escala de nivel (6),
  - un segundo reactor (13) conectado con el primer reactor (3), que comprende un dispositivo de control de pH (15) y una solución de base fuerte del grupo seleccionado entre hidróxidos alcalinos, óxidos alcalino térreos, hidróxidos alcalino térreos, carbonatos alcalinos y carbonatos alcalino térreos o mezclas de éstos,

- bombas de recirculación (21, 17) localizadas entre cada reactor (3 ,13) y la instalación ECM principal (1).

8. La instalación auxiliar de acuerdo con la reivindicación 7 que comprende un depósito auxiliar (28) de alcohol bencílico conectado al segundo reactor (13) mediante una válvula (25) y conectada al primer reactor (3) mediante al menos una bomba (16) y una pluralidad de válvulas (27, 19).

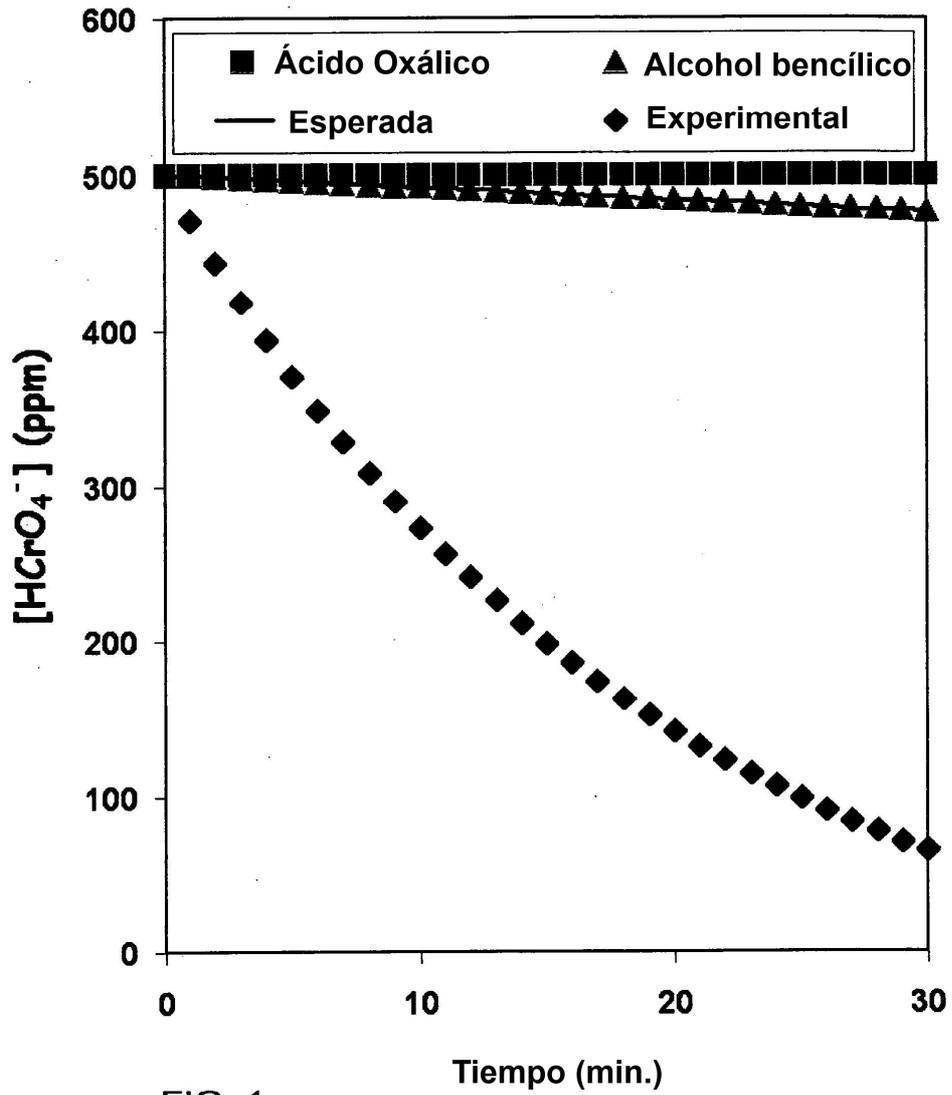


FIG. 1

