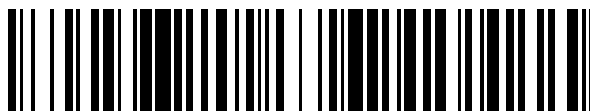


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 683**

51 Int. Cl.:

C01G 37/00 (2006.01)
C22B 1/02 (2006.01)
C22B 3/00 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 34/32 (2006.01)
C09C 1/58 (2006.01)
C22B 3/14 (2006.01)
C04B 14/30 (2006.01)
C04B 7/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.07.2013 PCT/EP2013/064292**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2014 WO14006196**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2013 E 13734753 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018 EP 2870107**

54 Título: **Procedimiento para la reducción de cromo hexavalente en sustancias sólidas oxídicas**

30 Prioridad:

06.07.2012 EP 12175378
14.02.2013 EP 13155203

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.04.2018

73 Titular/es:

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE

72 Inventor/es:

ORTMANN, RAINER;
FRIEDRICH, HOLGER;
LABUSCHAGNE, CHRIS;
VAN DER MERWE, DAWIE y
VISAGIE, BARRY

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 663 683 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

Procedimiento para la reducción de cromo hexavalente en sustancias sólidas oxídicas

5 La invención se refiere a un procedimiento para la reducción de cromo hexavalente en sustancias sólidas oxídicas. En particular, se trata de la reducción de Cr(VI) en denominados residuos de mineral de cromo (en inglés también designados *Chromite Ore Processing Residue* (COPR)), que se producen como subproductos durante la obtención de productos químicos de cromo a partir de cromita (mineral de hierro cromado), así como su uso como carga durante la producción de materiales de construcción ligados a la cal y/o al cemento, de asfalto y/o como material de
10 partida para la producción de acero y/u otras aleaciones.

De los distintos minerales que contienen cromo, solo tienen relevancia económica las espinelas de cromo, específicamente la cromita (mineral de hierro cromado, idealizado: FeCr_2O_4).

15 El dicromato de sodio es, con diferencia, el material de partida más importante para la producción de productos químicos de cromo. El único proceso realizado industrialmente a gran escala para obtener dicromato de sodio a partir de cromita consiste en su disgregación alcalina oxídica con carbonato de sodio (sosa) o hidróxido de sodio y aire u oxígeno en presencia de un agente opacificador a temperaturas de aproximadamente 1100 °C. Este proceso descrito detalladamente en la bibliografía especializada solo debería detallarse en este caso brevemente (véase, por
20 ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, edición en línea, Vol. A9, páginas 163-166, editorial Wiley-VCH GmbH Co. KGaA, Weinheim 2012, publicado en línea el 15 de junio de 2000). Comprende fundamentalmente tres fases:

- disgregación oxidativa de mena de cromo o concentrado de mena de cromo en condiciones alcalinas
- 25 • lixiviación del monocromato de sodio formado y separación de la solución que contiene monocromato de sodio del residuo insoluble (residuo de mena de cromo) por separación de sólido-líquido
- conversión del monocromato de sodio en dicromato de sodio por acidificación de la solución.

30 Además de cromita y álcalis de sodio, específicamente carbonato de sodio, se añaden a la mezcla de horno sustancias que deberían mantener la porosidad del contenido del horno durante la disgregación (denominados agentes opacificadores). La porosidad es necesaria para formar una superficie suficiente para la reacción con oxígeno. El rendimiento de cromo en el uso de cromita se encuentra, según la composición, en el intervalo del 74 % al 90 % del cromo presente en la mena de cromo.

En el caso del procedimiento de producción de dicromato de sodio, una parte del carbonato de sodio que es necesaria para la disgregación alcalina puede sustituirse por carbonato de calcio CaCO_3 o dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) u óxido de calcio CaO (cal). Tales procedimientos se denominan (según el porcentaje de óxido de calcio añadido)
40 procedimientos de alto contenido de cal (*high lime*), sin contenido de cal (*no lime*) o de bajo contenido de cal (*low lime*). Las desventajas durante la utilización de óxido de calcio son que por tonelada de dicromato de sodio producida se originan hasta cuatro toneladas de residuos peligrosos tóxicos, que son cancerígenos a causa de su porcentaje de cromato de calcio. Por este motivo, es deseable añadir el menor óxido de calcio posible a la disgregación alcalina.

45 La separación del monocromato disuelto se realiza tras la refrigeración y lixiviación a un valor de pH ajustado por la adición de ácidos o solución de dicromato mediante separación de sólido-líquido, por regla general a través de filtración. El residuo insoluble se lixivia múltiples veces para reducir el contenido de Cr(VI) soluble en agua. Una parte del residuo puede secarse para suministrarse de nuevo entonces como agente opacificador a la mezcla de
50 horno.

El residuo restante, el denominado residuo de mena de cromo (*Chromite Ore Processing Residue*, COPR), contiene, al igual que antes, Cr(VI). Una parte del Cr(VI) está presente, al igual que antes, en forma soluble en agua como monocromato de sodio, pero ya no tiene sentido desde el punto de vista económico una lixiviación con bajos
55 contenidos de Cr(VI). Aparte de eso, una parte del Cr(VI) también está presente en forma insoluble en agua o difícilmente soluble en agua, que no puede obtenerse asimismo con esfuerzo económicamente justificable.

El residuo de mena de cromo, según si para la disgregación alcalina oxidativa de mena de cromo se ha usado el procedimiento de alto contenido de cal (*high lime*), sin contenido de cal (*no lime*) o de bajo contenido de cal (*low lime*), puede fluctuar en su composición, en particular el contenido de CaO. Los residuos de mena de cromo del
60 procedimiento de alto contenido de cal (*high lime*) presentan hasta el 35 % en peso de CaO, aquellos del procedimiento sin contenido de cal (*no lime*) presentan normalmente menos del 5 % en peso, mientras que los del procedimiento de bajo contenido de cal (*low lime*) se encuentran del 5 al 35 % en peso.

65 Si el residuo de mena de cromo se deposita en su forma lixiviada y sin tratamiento adicional correspondiente (como solía ser el caso anteriormente), los compuestos de Cr(VI) difícilmente solubles pueden disolverse lentamente

durante décadas y, por lo tanto, el Cr(VI) puede llegar al medio ambiente. Por este motivo, el agua subterránea y la tierra de alrededor de numerosos vertederos de residuo de mena de cromo están extremadamente contaminados con Cr(VI).

Por este motivo, desde hace algunas décadas, el residuo de mena de cromo se somete, por regla general, a un proceso de reducción para convertir el Cr(VI) aún presente en Cr(III) inocuo antes de que se deposite finalmente. A este respecto, es importante que se consiga una reducción lo más completa posible del Cr(VI) presente, incluyéndose también el Cr(VI) difícilmente accesible y insoluble en agua o difícilmente soluble en agua no situado en la superficie del residuo, sino encerrado por una capa de dióxido de silicio y/u óxido de aluminio.

Para ello, se conoce el tratamiento con un agente de reducción químico, como sulfato de hierro(II) o dióxido de azufre, pudiendo utilizarse el último también en forma de iones de sulfito de hidrógeno (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, edición en línea, Vol. A9, página 165, editorial Wiley-VCH GmbH Co. KGaA, Weinheim 2012, publicado en línea el 15 de junio de 2000).

Recientemente, también se ha propuesto la utilización de otros agentes de reducción o mezclas de distintos agentes de reducción para el tratamiento de residuos de mineral de cromo. Así, Su y Ludwig (Environ Sci. Technol. 2005, 39, 6208-6216) proponen, por ejemplo, una mezcla de sulfato de hierro(II) y ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). La ventaja de esta mezcla de $\text{FeSO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ consiste en que por $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ se evita la precipitación de iones de Fe(II) y, por lo tanto, debería garantizarse una reducción más efectiva del Cr(VI) durante un mayor período de tiempo. No obstante, en este procedimiento no pudo realizarse ninguna reducción completa del Cr(VI) en el residuo de mena de cromo. De acuerdo con el procedimiento de disgregación alcalina descrito en el método SW-846 3060A de la USEPA (Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos, *United States Environmental Protection Agency*, USEPA), el contenido de Cr(VI) disminuye de 252 mg/kg a únicamente 31,4 mg/kg.

Ya en la bibliografía se ha informado de la utilización de polisulfuro de calcio (CaS_5) o mezclas de sulfato de Fe(II) y polisulfuro de calcio para la reducción del contenido de Cr(VI) en residuos de mena de cromo. Así, por ejemplo, Graham *et al.* (Science of the total Environment, 2006, 364(1-3), 32-44), Moon *et al.* (Science of the Total Environment, 2008, 399, 2-10) y Wazne *et al.* (Geosciences Journal, 2007, 11(2), 105-110) describen ensayos en los que se ha utilizado polisulfuro de calcio como agente de reducción. Sin embargo, en todos los casos no se llega a reducir completamente el Cr(VI) en el residuo de mena de cromo.

Todos estos procedimientos se basan en que, para la reducción de Cr(VI), se pone a disposición un agente de reducción que es estable durante un período de tiempo lo más largo posible y, por lo tanto, es capaz de reducir también el Cr(VI) que se libera solo lentamente del residuo de mena de cromo durante un período de tiempo muy largo. Sin embargo, puesto que la liberación del Cr(VI) puede prolongarse durante décadas, puede ponerse en duda que estas propuestas sean realmente adecuadas para reducir completamente el Cr(VI) en el residuo de mena de cromo. Así, por ejemplo, Fe(II) (incluso con valores de pH muy bajos) se oxida lentamente al aire para formar Fe(III) y entonces ya no está a disposición como agente de reducción.

El documento US 2010/0135876 A1 revela un procedimiento químico en húmedo para la reducción de Cr(VI) en residuos de mena de cromo, en el que iones de Fe(II) que actúan como agente de reducción se «fijan» a la superficie de las partículas COPR en forma de un precipitado difícilmente soluble y, por lo tanto, también deberían ser capaces de ser eficaces durante un mayor período de tiempo. En el caso del procedimiento revelado, primero se disuelve el Cr(VI) contenido en la matriz COPR al añadirse una cantidad suficiente de sulfato de Fe(II). Por los iones de Fe(II) también se realiza una reducción del Cr(VI) liberado para formar Cr(III). Simultáneamente, se precipitan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$ así como CaSO_4 , lo cual favorece la disolución de las partículas COPR. El Fe(II) excedente se «fija» entonces en forma de precipitado difícilmente soluble a la superficie de las partículas COPR. Esto se realiza preferentemente por la adición de un sulfuro, por ejemplo, sulfuro de sodio (Na_2S), hidrosulfuro de sodio (NaHS) o polisulfuro de sodio (CaS_x), mediante lo cual se precipitan sulfuros de hierro(II), o por la adición de ácido fosfórico, mediante lo cual se precipitan fosfatos de Fe(II). No obstante, se conoce que FeS se descompone ya en agua hirviendo. En las condiciones del procedimiento de disgregación alcalina descrito de acuerdo con el método SW-846 3060A de la USEPA, FeS se vuelve a descomponer. Los iones de Fe(II) y de sulfuro que se liberan a este respecto pueden reducir ahora el Cr(VI) aún unido a la matriz de COPR, que queda libre asimismo durante el procedimiento de disgregación alcalina, de manera que se produce un resultado falseado, puesto que ya no puede detectarse ningún Cr(VI).

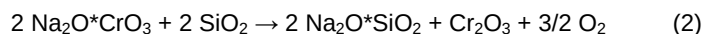
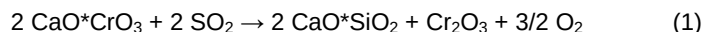
Además, el documento US 2010/0135876 A1 describe el fenómeno de que, tras un secado de las muestras COPR reducidas únicamente con sulfato de Fe(II), vuelven a poder detectarse cantidades significantes de Cr(VI) (aproximadamente 1100 ppm o 1500 ppm) con ayuda del procedimiento de disgregación alcalina. Esto se debe o bien a una reoxidación de Cr(III) para formar Cr(VI) con oxígeno atmosférico o bien por la oxidación de Fe(II) para formar Fe(III) con oxígeno atmosférico. Sin embargo, el documento US 2010/0135876 A1 no toma en consideración que la disolución del Cr(VI) unido a la matriz COPR está incompleta.

Cao y Zhang (J. Hazard. Materials B, 2006, B132, 213-219) describen la utilización de partículas de hierro nanoparticuladas (denominado hierro de valencia cero) como agente de reducción. En este procedimiento, resulta

desventajoso que las partículas de hierro nanoparticuladas (< 100 nm, superficie específica aproximadamente 35 m²/g) son muy costosas de producir y, por este motivo, son adecuadas en todos los casos para ensayos de laboratorio, pero actualmente no se consideran para una aplicación a escala industrial. Además, las partículas de hierro nanoparticuladas se oxidan lentamente por aire y/o humedad, de manera que puede ponerse en duda que este material sea capaz de reducir cromo hexavalente en residuos de mena de cromo durante años.

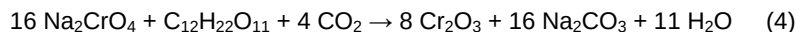
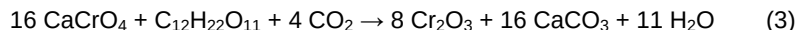
Entretanto, también se han realizado esfuerzos para reducir Cr(VI) por vías biológicas. De manera representativa, se hace referencia en este caso a Zhu *et al.* (World J Microbiol Biotechnol, 2008, 24, 991-996). Describen el uso de bacterias *Leucobacter* sp. CR1B, que pudieron aislarse de un vertedero residuo de mena de cromo en Changshá (República Popular de China). Las bacterias son capaces de reducir Cr(VI) disuelto, realizándose la reducción mejor con un valor de pH neutro. La aplicación y la utilización de bacterias para la reducción de Cr(VI) a gran escala esconde la desventaja de que aún no existe ningún conocimiento sobre los efectos a largo plazo de estas bacterias en el ecosistema. Los estudios a largo plazo al respecto están pendientes de poder calcular si esta vía representa en general una alternativa practicable para la reducción química de Cr(VI) en residuos de mena de cromo.

Ya durante mucho tiempo también se conocen procedimientos de reducción térmica para residuos de mena de cromo. Así, por ejemplo, en algunas patentes japonesas se describe el uso de residuos de mena de cromo reducidos como pigmentos negros y marrones durante la producción de cerámicas (documentos JP62 036061A y JP58-225158A y tejas (documentos JP59-92968A, JP62 036061A), añadiéndose en parte también aún adicionalmente una gran cantidad de coque como agente de reducción de la masa cerámica. Durante la cocción, según la indicación del inventor, se desarrollan las siguientes reacciones por las que el Cr(VI) se convierte en Cr(III).



En las cerámicas de color chocolate obtenidas tras la cocción a al menos 1200 °C, evidentemente ya no puede detectarse ningún Cr(VI), no revelándose, sin embargo, los métodos de análisis aplicados así como la atmósfera en la que se cuecen los cuerpos de cerámica. No obstante, debe partirse de la base de que se ha trabajado en condiciones reductoras, porque, en el caso de la presencia de oxígeno o aire e iones de metal alcalino a temperatura correspondientemente alta, siempre se realiza una reoxidación de Cr(III) para formar cromato de sodio.

Wang *et al.* (Journal of Hazardous Materials, 2007, 149, 440-444) describen la reducción del Cr(VI) contenido en el residuo de mena de cromo con sacarosa, almidón soluble o harina por reacción bajo gas inerte a mayores temperaturas. A este respecto, declaran obtener una reacción completa de Cr(VI) para formar Cr(III) a temperaturas de hasta 600 °C. El residuo de mena de cromo, que contiene aproximadamente el 34 % de CaO, se pulveriza en el mortero en los ensayos de laboratorio descritos y después se mezcla con los correspondientes agentes de reducción. Para garantizar un contacto completo y uniforme entre las partículas de residuo de mena de cromo y el agente de reducción, estas se añaden en una solución acuosa o suspensión. La reducción se lleva a cabo en un horno de tubo en atmósfera de dióxido de carbono. Se llevó a cabo una variación sistemática del tiempo de reacción, la temperatura de reacción y la cantidad de agente de reducción añadido. A este respecto, se demuestra que, a 600 °C de temperatura de reacción, es necesaria una relación de masa de 2,0 : 1 (agente de reducción : Cr(VI)) para obtener una reducción completa con 20 minutos de tiempo de reacción. Basándose en las dos siguientes ecuaciones de reacción (en el ejemplo de la sacarosa), se demuestra que con 1 mol de sacarosa pueden reducirse 16 mol de Cr(VI), es decir, para la reducción de 1 g de Cr(VI) se necesitan teóricamente al menos 0,41 g de sacarosa:



Para obtener una reducción completa, sin embargo, en lugar de la relación de masa teórica de 0,41 : 1, tiene que seleccionarse al menos una relación de masa de 2,0 : 1, es decir, 2,0 g de sacarosa para 1 g de Cr(VI). Wang *et al.* declaran el porcentaje de Cr(VI) soluble en agua en el residuo de mena de cromo utilizado por ellos a 1,07 %. En una relación de masa de 2,0 : 1 (agente de reducción : Cr(VI)) significa que tiene que añadirse al menos el 2,14 % en peso de agente de reducción para obtener una reducción completa de acuerdo con el resultado del análisis.

El procedimiento descrito por Wang *et al.* para la reducción de Cr(VI) presenta varias desventajas. Los productos de reacción obtenidos se lixiviaron de acuerdo con el estándar chino GB5086.2-1997 y se analizaron para Cr(VI) de acuerdo con el documento GB/T11555.4-1995. El documento GB5086.2-1997 describe únicamente una extracción con agua a temperatura ambiente. En este sentido, solo se detectan los porcentajes de Cr(VI) solubles en agua, mientras que los compuestos que contienen Cr(VI) difícilmente solubles o insolubles no se detectan con este procedimiento de extracción. Esto quiere decir que los resultados expuestos por Wang no permiten ninguna declaración sobre el éxito real de su reducción de Cr(VI) para formar Cr(III). James *et al.* (Environ. Sci. Technol. 1995, 29, 2377-2381) han investigado la extracción de Cr(VI) con distintos métodos y los han comparado entre sí. A este respecto, se demuestra claramente que la disgregación de Cr(VI) con una mezcla de carbonato de sodio/hidróxido de sodio (0,28 m de Na₂CO₃ y 0,5 M de NaOH) a 90-95 °C durante un período de tiempo de 60

minutos es el método más efectivo para detectar todos los tipos de Cr(VI), tanto solubles en agua como difícilmente solubles. El último método de disgregación, como está descrito en el método SW-846 3060A de la USEPA (United States Environmental Protection Agency, USEPA), según el nivel de conocimientos actual, se considera como el procedimiento de extracción más sensible para Cr(VI) en desechos y, por este motivo, también se realiza cada vez más como procedimiento estándar analítico para la disgregación de Cr(VI) de residuos de mena de cromo.

Como han demostrado algunas investigaciones, los productos de reacción descritos por Wang *et al.*, incluso a 600 °C de temperatura de reacción y una relación de masa de 2,0 : 1 (agente de reducción : Cr(VI)), así como un tiempo de reacción de 20 minutos, no están exentos de Cr(VI) cuando se disgregan y se analizan de acuerdo con el método SW-846 3060A de la USEPA. Así, solo se simula una reducción completa, porque se aplica un procedimiento de análisis insuficiente. Adjunto debe mencionarse que, durante la pirólisis de harina, almidón o sacarosa, aparece una molestia por olores extremadamente desagradables que perjudica además este procedimiento de reducción.

Zhang *et al.* (Chemosphere, 2009, 77(8), 1143-45) describen la reducción de Cr(VI) en el residuo de mena de cromo por pirólisis con paja de arroz. En esta publicación, los productos de reacción se extrajeron de acuerdo con el método SW-846 3060A de la USEPA. El residuo de mena de cromo utilizado para los ensayos contenía 3400 ppm de Cr(VI). La relación de paja de arroz : residuo de mena de cromo se varió en el intervalo de 1 : 10 a 1 : 2 y la temperatura de reacción se aumentó hasta 600 °C. En ninguna de las condiciones de reacción descritas pudo obtenerse un producto final exento de Cr(VI). Contenía siempre al menos aproximadamente 30 ppm de Cr(VI). Presumiblemente, aunque los componentes de Cr(VI) solubles en agua se reducen por la pirólisis con paja de arroz, los componentes de Cr(VI) difícilmente solubles o insolubles permanecen (al menos parcialmente) como cromo hexavalente. Además, por la paja se introducen compuestos de azufre en el proceso. En condiciones reductoras durante la reacción, se producen sulfuros que permanecen en el producto final. Cuando el residuo de mena de cromo reducido se suspende en un ácido débil, aparece un olor muy desagradable a sulfuro de hidrógeno (H₂S).

Zhang *et al.* (Bioresource Technology, 2009, 100(11), 2874-2877) también describen la reducción del Cr(VI) contenido en el residuo de mena de cromo con lodos de depuración a través de una pirólisis. A este respecto, el lodo de depuración se mezcla en una relación 1 : 10 con residuo de mena de cromo y a continuación se somete a una pirólisis a 600 °C. La disgregación del Cr(VI) se realiza asimismo de acuerdo con el procedimiento de disgregación alcalina descrito en el método SW-846 3060A de la USEPA. En este procedimiento, el contenido de Cr(VI) también puede disminuirse de originalmente 3384 ppm para el residuo de mena de cromo sin tratar a solo 24 ppm. La pirólisis de residuo de mena de cromo con lodos de depuración, como describe Zhang, no es, por consiguiente, ningún procedimiento adecuado para obtener residuo de mena de cromo exento de Cr(VI). Además, en este caso a través de los lodos de depuración también se introducen compuestos de azufre en el proceso, que pueden dejar aparecer el olor desagradable a sulfuro de hidrógeno (H₂S), como se ha descrito anteriormente.

El documento US 2004/0086438 A1 revela un procedimiento por el cual pueden recuperarse simultáneamente el cromo presente en el residuo de mena de cromo y el hierro. A este respecto, el residuo de mena de cromo primero se trata con al menos el 20 % en peso de un hidróxido de metal, preferentemente hidróxido de sodio o de potasio o de litio, a al menos 350 °C durante al menos 10 minutos al aire. A esto le sigue un procesamiento ácido, que da como resultado un residuo insoluble rico en hierro. Otras desventajas son los hidróxidos de metal fundidos necesarios, que son muy corrosivos y extremadamente difíciles de manejar. Por este motivo, la transmisión de este procedimiento a una escala industrial conlleva problemas considerables. Correspondientemente, en casi todos los ejemplos revelados se hace reaccionar únicamente 1 g de residuo de mena de cromo en pequeños experimentos de laboratorio. Únicamente en un ejemplo se describe una fórmula de 100 g en un horno de tubo giratorio, no mencionándose, sin embargo, cómo se acciona este. Otra grave desventaja del procedimiento es que se añaden grandes cantidades de hidróxidos y ácidos, de manera que se originan grandes cantidades de sales disueltas. Así, la carga de sal en las aguas de proceso es muy grande. Además, el procedimiento no puede prescindir de una gran cantidad de óxido de calcio, puesto que el calcio se necesita para la precipitación de sulfato como sulfato de calcio. Ya se han mencionado las desventajas de la adición de óxido de calcio.

El objetivo de la presente invención era poner a disposición un procedimiento económicamente aprovechable con el que el cromo hexavalente contenido en una sustancia sólida oxidica se reduzca hasta que ya no pueda detectarse ningún Cr(VI) (porcentaje de Cr(VI) conforme al procedimiento de análisis I < 640 ppb) en el producto final obtenido de acuerdo con un procedimiento de disgregación alcalina I modificado y revelado en este caso siguiendo el ejemplo del método SW-846 3060A de la USEPA. Si el contenido de Cr(VI) se determina de acuerdo con otra forma modificada y revelada en este caso de este procedimiento de disgregación alcalina (procedimiento de disgregación alcalina II modificado), el contenido de Cr(VI) puede determinarse incluso hasta < 107 ppb.

El aprovechamiento del procedimiento de acuerdo con la invención es que la sustancia sólida oxidica reducida obtenida, en particular el residuo de mena de cromo, ya no tiene que considerarse y depositarse como sustancia peligrosa, sino que puede introducirse como material en una nueva cadena de valor añadido.

Sorprendentemente, pudo descubrirse que, en un procedimiento de reducción térmica en el que se utilizan compuestos que contienen carbono líquidos en el intervalo de 20 a 100 °C, la reducción completa, conforme al procedimiento de análisis, de cromo hexavalente en sustancias sólidas oxidicas que contiene Cr(VI) preferentemente

residuos de mena de cromo, se logra de manera excelente.

Por eso, la invención se refiere a un procedimiento para la reducción de cromo hexavalente en sustancias sólidas oxídicas, que contiene las etapas:

- 5 a) mezclar la sustancia sólida oxídica que contiene Cr(VI) con un compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C,
- 10 b) tratar la mezcla obtenida tras a) en atmósfera protectora en un reactor calentado indirectamente a una temperatura de 700 °C a 1100 °C, más preferentemente a una temperatura de 800 °C a 1000 °C,
- c) refrigerar el producto de reacción obtenido tras b) en atmósfera protectora a al menos 300 °C, preferentemente a al menos 150 °C,
- 15 utilizándose como compuesto que contiene carbono un compuesto polihidroxi, preferentemente glicerina o un polietilenglicol líquido, más preferentemente polietilenglicol con una masa molar de hasta 600, y descomponiéndose en lugar de evaporándose el compuesto que contiene carbono preferentemente a temperaturas > 150 °C.

20 **Etapas a)**

Para el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden utilizarse en principio todos los tipos de sustancias sólidas oxídicas que contienen cromo hexavalente. Preferentemente, se utilizan residuos de mena de cromo que se originan durante la disgregación alcalina oxidativa de menas de cromo, por ejemplo, cromita para la producción de monocromato de sodio. Preferentemente, también se utilizan otros residuos que contienen Cr(VI), como los que se originan, por ejemplo, del acabado y procesamiento posterior de monocromato de sodio, utilizándose como otro residuo que contiene Cr(VI) más preferentemente vanadato de calcio, que se produce durante la separación de vanadio de la solución de monocromato. También pueden utilizarse mezclas de sustancias sólidas oxídicas. Preferentemente, una tal mezcla contiene residuos de mena de cromo y otros residuos que contienen Cr(VI), como los que se originan, por ejemplo, del acabado y procesamiento posterior de monocromato de sodio, utilizándose como otro residuo que contiene Cr(VI) más preferentemente vanadato de calcio, que se produce durante la separación de vanadio de la solución de monocromato. Las sustancias sólidas oxídicas pueden contener otros óxidos de metal como óxido de cromo(III), óxido de aluminio, óxido de hierro(II), óxido de hierro(II,III), óxido de hierro(III), fases mixtas de espinela, óxido de magnesio, óxido de calcio, dióxido de silicio y óxido de sodio.

Las sustancias sólidas oxídicas contienen preferentemente un contenido de Cr(VI) de hasta 80 000 ppm, más preferentemente hasta 50 000 ppm, determinado de acuerdo con el procedimiento de disgregación alcalina I modificado siguiendo el ejemplo del método SW-846 3060A de la USEPA. Pueden suministrarse a la etapa a) como torta de filtro que contiene agua. Sin embargo, en una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, se utilizan en forma seca. Más preferentemente, presentan un contenido de humedad de como máximo el 2,0 % en peso, de manera incluso más preferente de menos del 1,0 % en peso. El contenido de CaO de la sustancia sólida oxídica no es esencial para la invención y asciende preferentemente a menos del 15 % en peso, de manera incluso más preferente a menos del 10 % en peso, en particular a menos del 5 % en peso. Preferentemente, se utilizan sustancias sólidas oxídicas con un contenido de % en peso de óxido de cromo(III) de 8 a 10, de óxido de aluminio de 22 a 24, de óxido de hierro(III) de 44 a 47, de dióxido de silicio de 1 a 3, de óxido de sodio de 3 a 5. Las sustancias sólidas oxídicas presentan preferentemente un contenido de azufre muy bajo, en particular de menos de 300 ppm, más preferentemente de menos de 200 ppm, de manera incluso más preferente de menos de 100 ppm. Los residuos de mena de cromo que contienen de manera especialmente preferente sustancias sólidas oxídicas contienen preferentemente hasta 10 000 ppm de Cr(VI) y un contenido de vanadio de menos del 0,5 % en peso. Los residuos de mena de cromo se originan en el proceso de producción de monocromato de sodio tras la separación de sólido-líquido habitualmente como tortas de filtro húmedas que pueden suministrarse así a la etapa a). Otros residuos que contienen Cr(VI) se utilizan preferentemente con un contenido de vanadio del 12 al 15 % en peso. Las mezclas de residuo de mena de cromo y otro residuo que contiene vanadato contienen preferentemente hasta 20 000 ppm de Cr(VI). Las mezclas de sustancias sólidas oxídicas contienen preferentemente al menos el 85 % en peso de residuos de mena de cromo, más preferentemente al menos el 90 % en peso de residuos de mena de cromo.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención, se utilizan preferentemente sustancias sólidas oxídicas en las que al menos el 90 % de las partículas son menores de 500 µm, de manera incluso más preferente menores de 300 µm. En caso necesario, esto puede conseguirse por un tamizado y/o molienda anterior a la etapa a).

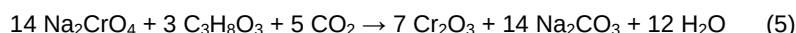
En el sentido de este procedimiento, por la sustancia designada en lo sucesivo como compuesto que contiene carbono y líquido en el intervalo de 20 a 100 °C se entiende que está presente como líquido dentro de todo el intervalo de temperatura de 20 a 100 °C o posee su punto de fusión en el intervalo de 20 a 100 °C y se descompone durante el calentamiento, preferentemente a temperaturas > 150 °C, en lugar de evaporarse. La descomposición térmica puede considerarse como pirólisis, puesto que el compuesto que contiene carbono se descompone debido a

la ruptura de los enlaces químicos.

En la etapa a) solo puede utilizarse un compuesto que contiene carbono y líquido en el intervalo de 20 a 100 °C o incluso una mezcla de varios compuestos que contienen carbono y líquidos en el intervalo de 20 a 100 °C. Como

compuestos que contienen carbono y líquidos en el intervalo de 20 a 100 °C se utilizan compuestos polihidroxí, preferentemente glicerina o un polietilenglicol líquido, en particular un polietilenglicol con una masa molar de hasta 600. Estos compuestos pueden obtenerse con muy alta pureza, mediante lo cual no se introduce ningún azufre en el proceso de reducción, de manera que, incluso si el residuo de mena de cromo reducido se suspende en un ácido, no aparece ningún olor a sulfuro de hidrógeno.

La cantidad del compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C, que se mezcla con la sustancia sólida oxidica, en particular con el residuo de mena de cromo, depende del contenido de Cr(VI) de la sustancia sólida oxidica y del tipo de compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C, utilizado. Sin embargo, debería asegurarse que está presente un exceso suficiente del compuesto que contiene carbono para garantizar una reducción completa del Cr(VI). Por ejemplo, si para la reducción de Cr(VI) con glicerina se parte de la siguiente ecuación de reacción,



entonces se reconoce que con 3 mol de glicerina pueden reducirse 14 mol de Cr(VI), es decir, para la reducción de 1 g de Cr(VI) se necesitan teóricamente al menos 0,38 g de glicerina. Para asegurar una reducción completa del Cr(VI) incluso en los compuestos insolubles en agua y difícilmente solubles en agua, sin embargo, en lugar de la relación de masa teórica de 0,38 : 1, debería seleccionarse una relación de masa de al menos 4 : 1, es decir, deberían utilizarse 4,0 g de glicerina para la reducción de 1 g de Cr(VI). De manera incluso más preferente, se selecciona una relación de masa en el intervalo de 4 : 1 a 15 : 1 (masa de glicerina : masa de Cr(VI) en la sustancia sólida oxidica). Esta relación de masa también se emplea en la utilización de polietilenglicol con una masa molar de 380 a 420. En el caso de la utilización de otros compuestos que contienen carbono, líquidos en el intervalo de 20 a 100 °C, la relación de masa del compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C, que va a utilizarse respecto a la masa de Cr(VI) debe determinarse de manera análoga.

El compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C, se utiliza generalmente en una cantidad del 0,5 % en peso al 5 % en peso, más preferentemente del 0,75 % en peso al 2,5 % en peso, con respecto a la masa de sustancia sólida oxidica seca que contiene Cr(VI).

Asimismo, resulta preferente elegir la cantidad del compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C, y la cantidad del compuesto que contiene Cr(VI) que va a reducirse de manera que la relación molar de los átomos de carbono del primer compuesto respecto a los átomos de cromo(VI) que va a reducirse del último compuesto ascienda de 5 : 1 a 35 : 1. Para glicerina o polietilenglicol con una masa molar de 380 a 420 como agente de reducción, resulta especialmente preferente elegir una relación molar de carbono respecto a Cr(VI) de 9 : 1 a 23 : 1.

La mezcla de la sustancia sólida oxidica con un compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C, puede realizarse a temperatura ambiente o a mayor temperatura, preferentemente hasta 100 °C.

En la etapa a), la sustancia sólida oxidica se mezcla con un compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C, de manera que las partículas de sustancia sólida oxidica se humedecen con este último. El experto conoce una pluralidad de mezcladoras que funcionan de manera continua y discontinua con las que pueden mezclarse una sustancia sólida y un líquido para obtener partículas humedecidas. Preferentemente, la mezcla de sustancia sólida oxidica con un compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C, para obtener partículas de sustancia sólida oxidica humedecidas se realiza en un grupo mezclador que funciona continuamente.

Los residuos de mena de cromo pueden tender a levantar polvo a causa de su fracción fina. Las partículas de sustancia sólida oxidica humedecidas obtenidas tras la mezcla con el compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C, ya no muestran casi ninguna tendencia a levantar polvo, lo cual resulta ventajoso y deseable por razones de seguridad laboral e higiene industrial.

Aparte del compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C, a la sustancia sólida oxidica en la etapa a) pueden añadirse otros agentes auxiliares que promueven la procesabilidad de la mezcla preparada.

Como ejemplo de un agente auxiliar que promueve la procesabilidad de la mezcla preparada puede considerarse ácido silícico pirogénico, que puede obtenerse comercialmente con el nombre comercial Aerosil® (producto comercial de la empresa Evonik Industries AG) y actúa como agente auxiliar de flujo. Sin embargo, también pueden añadirse otros silicatos o aluminatos o alumosilicatos.

Etapla b)

La mezcla obtenida de la etapa a) se suministra a una reducción térmica en la que se reduce el cromo hexavalente.

- 5 El calentamiento del cromo hexavalente se lleva a cabo bajo una atmósfera protectora, preferentemente que consta de gases nobles, en particular helio o argón, nitrógeno y/o dióxido de carbono, siendo especialmente preferente este último.

10 La reducción térmica tiene lugar a una temperatura de 700 °C a 1100 °C, preferentemente a una temperatura de 800 °C a 1000 °C.

15 La reducción térmica en la etapa b) puede realizarse en un reactor calentado indirectamente que funciona de manera continua o que funciona de manera discontinua, siendo especialmente preferentes reactores calentados indirectamente que funcionan de manera continua. Un ejemplo de ello son hornos de tubo giratorios calentados indirectamente por gas o electricidad.

20 El uso de reactores calentados indirectamente tiene además la ventaja de que en el propio espacio de reacción solo predomina un flujo de gas muy bajo, mediante lo cual apenas se descarga polvo. Adicionalmente, esto se favorece por la cantidad añadida relativamente baja del compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C. Con ello, durante la reducción térmica solo aparecen cantidades muy bajas de gas de escape.

25 Durante el calentamiento, el compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C, está sujeto a una pirólisis por la que se disocian enlaces químicos y aparecen radicales reaccionables o fases intermedias reactivas que reducen el cromo hexavalente. Por esta razón, resulta ventajoso que en la etapa a) se haya alcanzado una humectación homogénea y uniforme de las partículas de sustancia sólida, porque entonces los radicales reaccionables o fases intermedias reactivas se forman sobre toda la superficie de la partícula de sustancia sólida oxídica.

Etapla c)

30 El producto de reacción obtenido tras la reducción térmica y suministrado a la etapa c) tiene que refrigerarse desde su temperatura de reacción original.

35 La refrigeración del producto de reacción obtenido en b) se realiza al menos hasta una temperatura de al menos 300 °C, más preferentemente de al menos 150 °C, bajo una atmósfera protectora, preferentemente que consta de gases nobles, en particular helio o argón, nitrógeno y/o dióxido de carbono, siendo especialmente preferente este último. La posterior refrigeración, en particular hasta temperatura ambiente, puede realizarse después en presencia de aire. Así, puede evitarse de manera eficaz una reoxidación de Cr(III) para formar Cr(VI), como han demostrado las investigaciones.

40 La refrigeración del producto de reacción obtenido en la etapa c) se realiza en un grupo frigorífico que funciona de manera continua o que funciona de manera discontinua, realizándose preferentemente en un grupo frigorífico que funciona de manera continua. Como ejemplo de grupos frigoríficos que funcionan de manera continua pueden mencionarse en este caso solo intercambiadores de calor de lecho fijo, intercambiadores de calor de husillo (husillos de refrigeración) o tambores de refrigeración.

50 En principio, también es posible enfriar bruscamente en agua el producto de reacción obtenido de la etapa b). Esto posibilita una refrigeración rápida y sencilla. Sin embargo, en este caso resulta desventajoso que el producto de reacción se origine como suspensión acuosa que primero tenga que seguir procesándose, por ejemplo, a través de una separación de sólido-líquido y posterior secado. Esto tiene poco sentido desde el punto de vista energético, porque el producto de reacción obtenido de la etapa b) ya está seco y puede seguir procesándose directamente así. Sin embargo, resulta preferente llevar a cabo la refrigeración de acuerdo con la etapa c) bajo una atmósfera protectora.

55 El producto de reacción refrigerado obtenido tras la etapa c) puede someterse, dado el caso, a un tamizado y/o molienda.

60 El contenido de Cr(VI) del producto de reacción refrigerado obtenido tras la etapa c) se determina de acuerdo con procedimiento de disgregación alcalina I y/o II modificado revelado.

65 Tras la etapa c) se obtiene una sustancia sólida oxídica reducida. Preferentemente, se obtiene una sustancia sólida oxídica reducida que está caracterizada por que contiene un porcentaje menor del 15 % en peso de óxido de calcio, más preferentemente menor del 10 % en peso de óxido de calcio, de manera incluso más preferente menor del 5 % en peso de óxido de calcio.

La invención también comprende el uso de la sustancia sólida oxídica reducida producida según el procedimiento de

acuerdo con la invención como carga en la producción de materiales de construcción ligados a la cal y/o al cemento o de asfalto. También puede usarse para la producción de acero u otras aleaciones.

Además, la invención comprende materiales de construcción ligados a la cal o al cemento o asfalto que contienen la sustancia sólida oxídica reducida.

Una combinación de la sustancia sólida oxídica reducida obtenida tras la etapa c) con una mezcla que contiene cemento y áridos, en particular arena, para la producción de ladrillos y adoquines ha demostrado efectos positivos. En una mezcla típica que contiene cemento y arena, como la que se usa para la producción de ladrillos o adoquines, el cemento y la arena están presentes en una relación de 1:4 a 1:12, preferentemente de 1:7 a 1:9. Pudo demostrarse que, por una combinación de la sustancia sólida oxídica reducida con una mezcla que contiene cemento y arena, se reduce considerablemente la abrasión así como la absorción de agua de los ladrillos y adoquines producidos a partir de esta mezcla cuando una parte del cemento se sustituye por la sustancia sólida oxídica reducida obtenida tras la etapa c). Por una reducción de la abrasión y de la absorción de agua, los ladrillos y adoquines son más resistentes.

En una forma de realización preferente, en materiales de construcción ligados al cemento, hasta el 50 % del cemento, más preferentemente hasta el 30 % del cemento en una mezcla de cemento y arena en una relación de 1:4 a 1:12, preferentemente de 1:7 a 1:9, se sustituye por la sustancia sólida oxídica reducida obtenida tras la etapa c).

Ejemplos

1. Determinación del contenido de Cr(VI)

Descripción de los métodos de ensayo usados:

Procedimiento de disgregación alcalina I modificado:

La determinación del contenido de Cr(VI) de las sustancias sólidas oxídicas utilizadas como materiales de partida como también los productos de reacción obtenidos se ha llevado a cabo siguiendo el ejemplo del procedimiento de disgregación alcalina descrito en el método SW-846 3060A de la USEPA.

En caso de que la sustancia sólida oxídica contenga más del 2 % en peso de agua, se seca a 120 °C hasta la consistencia de peso y después se pesa. No obstante, a diferencia del procedimiento descrito en el método SW-846 3060A de la USEPA, no se disgregan de 2,4 g a 2,6 g de la muestra que va a investigarse, sino que entre 9,9 g y 10,1 g (precisión del pesaje 0,0001 g) de la sustancia sólida oxídica se transfieren cuantitativamente a un matraz de reacción con conexión de gas protector. Después se añaden 50 ml de la solución de disgregación alcalina (producida por disolución de 20,0 g de NaOH (0,5 M) y 29,7 g de Na₂CO₃ (0,28 M) en 1,00 l de agua desmineralizada), 2 ml de una solución de Mg(NO₃)₂ (producida por disolución de 60,0 g de Mg(NO₃)₂·6 H₂O en 1,00 l de agua desmineralizada) y 0,5 ml de una solución tampón con pH = 7. La suspensión se inertiza con gas protector de nitrógeno, se calienta agitando hasta la ebullición y se calienta a reflujo durante una hora, realizándose una inertización continua con gas protector de nitrógeno. Tras una hora, la suspensión se refrigera a temperatura ambiente agitando, conservándose la inertización con nitrógeno. A continuación, se filtra en aire y la torta de filtro se lava intensamente con agua desmineralizada. La lejía madre y aguas de lavado obtenidas durante la filtración y el lavado se combinan en un matraz estándar de 500 ml hasta que se llena con agua desmineralizada hasta la marca de aforado y se analiza para Cr(VI) como se describe a continuación. Así, a diferencia del procedimiento descrito en el método SW-846 3060A de la USEPA, se utiliza una cantidad de muestra considerablemente mayor, pero el extracto alcalino en el matraz estándar se llena finalmente a 500 ml en lugar de a 250 ml. Aun así, del procedimiento descrito anteriormente resulta el doble de la concentración de Cr(VI) en la solución estándar que se utiliza para la determinación de Cr(VI) a través de espectroscopia UV/VIS, en comparación con el procedimiento descrito en el método SW-846 3060A de la USEPA.

Procedimiento de disgregación alcalina II modificado:

Las sustancias sólidas oxídicas reducidas obtenidas según el procedimiento de acuerdo con la invención contienen solo cantidades muy bajas de Cr(VI), que son tan bajas que no pueden cuantificarse en el extracto alcalino que se obtiene según el procedimiento anteriormente descrito. Para seguir aumentando la sensibilidad de la determinación de Cr(VI) en la sustancia sólida oxídica reducida, las muestras de sustancia sólida oxídica reducida, como las que se han obtenido del procedimiento de acuerdo con la invención, se sometieron adicionalmente a un procedimiento de disgregación alcalina II modificado. A este respecto, se utilizaron de 29,9 g a 30,1 g (precisión del pesaje 0,0001 g) de la sustancia sólida oxídica y se extrajeron como se ha descrito anteriormente. La lejía madre y aguas de lavado obtenidas tras la filtración y el lavado se combinan en un matraz estándar de 250 ml y se llena con agua desmineralizada hasta la marca de aforado. Así, en el caso de este procedimiento de disgregación alcalina II modificado, se obtiene un extracto alcalino que, en comparación con el procedimiento descrito en el método SW-846 3060A de la USEPA, presenta una concentración de Cr(VI) doce veces mayor. La analítica de cromo(VI) se realiza

como se describe a continuación.

Espectroscopia UV/VIS para determinar el contenido de cromo(VI):

- 5 Del matraz estándar obtenido del procedimiento de disgregación alcalina I o II modificado con el extracto alcalino se retira una pequeña cantidad de la solución clara y se ajusta con ácido clorhídrico diluido a un valor de pH de 7. A este respecto, por regla general, se produce un precipitado de hidróxidos de aluminio y de silicio, que se centrifuga. El centrifugado claro obtenido se filtra por un filtro de jeringa de 0,45 µm y su contenido de Cr(VI) tras el ajuste del valor de pH se determina como complejo de 1,5-difenilcarbácida mediante espectroscopia UV/VIS, como está descrito en el método 218.7 de la USEPA. La concentración de Cr(VI) medida (siempre que pueda cuantificarse) se recalcula teniendo en cuenta la dilución que se produce por el ajuste del pH con el ácido clorhídrico diluido sobre la masa de la cantidad de sustancia sólida oxídica utilizada originalmente.

- 15 La determinación del contenido de Cr(VI) se realizó en un espectrómetro UV/VIS automatizado del tipo Metrohm 844 UV/VIS Compact IC con una longitud de onda de 539 nm. Con este aparato, el monocromato primero se separa de los otros aniones a través de una columna de intercambio aniónico antes de que se haga reaccionar con 1,5-difenilcarbácida en un reactor post-columna y se determine espectrofotométricamente. En el caso del aparato usado, el límite de determinación de Cr(VI) se encuentra en 0,0128 mg/l de Cr(VI). Teniendo en cuenta 10 g de sustancia sólida oxídica seca, que se utiliza para el procedimiento de disgregación alcalina I anteriormente descrito, se produce un límite de determinación de 0,64 mg de Cr(VI) por kg de sustancia sólida oxídica, lo cual corresponde a 640 ppb de Cr(VI). Teniendo en cuenta 30 g de sustancia sólida oxídica seca, que se utiliza para el procedimiento de disgregación alcalina I modificado anteriormente descrito, se produce un límite de determinación de 0.107 mg de Cr(VI) por kg de sustancia sólida oxídica, lo cual corresponde a 107 ppb de Cr(VI).

Ejemplos 1-6

La invención se explicará con más detalle mediante los siguientes ejemplos, sin que con ello deba efectuarse una limitación de la invención.

- 30 Para los siguientes ejemplos, se utilizó residuo de mena de cromo del proceso de producción industrial de monocromato de sodio a partir de cromita a través de una disgregación alcalina oxidativa con carbonato de sodio (denominado procedimiento sin contenido de cal (*no lime*), contenido de CaO < 5 % en peso). El residuo de mena de cromo originado en el proceso de producción de monocromato de sodio tras la separación de sólido-líquido en forma de una torta de filtro húmeda únicamente se secó, pero no se tamizó ni se molió. La composición del residuo de mena de cromo seco puede deducirse de la siguiente tabla 1.

Realización general

- 40 El residuo de mena de cromo seco, cuyo contenido de Cr(VI) se determinó según el procedimiento de disgregación alcalina I modificado anteriormente descrito, se mezcló con un compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C (glicerina o PEG con una masa molar de 380 a 420), para obtener partículas de residuo de mena de cromo humedecidas. Esta mezcla se introdujo en un horno de tubo giratorio calentado indirectamente por electricidad. El tubo de estufa tenía una longitud total de 1,5 m, de los cuales se calentaron 1,1 m. El diámetro de tubo ascendió a 0,3 m y el horno se accionó con una velocidad de giro determinada. En el horno predominó una temperatura de reacción determinada así como una atmósfera protectora de dióxido de carbono. El producto obtenido se refrigeró a al menos 150 °C bajo atmósfera de dióxido de carbono.

- 50 Tras la refrigeración, se extrajo el producto de reacción de residuo de mena de cromo reducido negro, se tamizó a través de un tamiz de 300 µm y aproximadamente 10 g de la fracción fina se procesaron de acuerdo con el procedimiento de disgregación alcalina I anteriormente descrito, y el contenido de Cr(VI) en el extracto alcalino se determinó mediante espectroscopia UV/VIS. Se encontró por debajo del límite de determinación de 640 ppb. El propio contenido de Cr(VI) se encontró aún por debajo del límite de determinación cuando el producto de reacción del residuo de mena de cromo reducido se procesó de acuerdo con el procedimiento de disgregación alcalina II modificado anteriormente descrito. El contenido de Cr(VI) en el producto de reacción del residuo de mena de cromo reducido se encontró así por debajo de 107 ppb de Cr(VI). El residuo de mena de cromo reducido obtenido ya no contenía así ningún Cr(VI) detectable de esta manera.

- 60 El ejemplo 6 se realizó de acuerdo con la realización general anteriormente descrita, con la adición de que al residuo de mena de cromo seco se añadió una torta de filtro de vanadato de calcio que contiene Cr(VI) seco, originada durante la separación de vanadato de una solución de monocromato de sodio (3,5 % en peso con respecto al residuo de mena de cromo seco, contenido de vanadio 13,80 % en peso, contenido de Cr(VI) 6,46 % en peso) y la mezcla se mezcló como se ha descrito anteriormente con un compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C.

- 65 La tabla 1 reproduce los parámetros de reacción de seis ejemplos de reacción llevados a cabo de la manera anteriormente descrita. Además, está enumerada la composición del residuo de mena de cromo seco utilizado en los

ejemplos individuales (calculada como óxidos de metal, escalada al 100 %). El polietilenglicol con una masa molar de 380 a 420 se denomina PEG-400 en la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	1	2	3	4	5	6
Compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C, y su porcentaje, con respecto a la masa de residuo de mena de cromo seco [% en peso]	PEG-400, 1,0	Glicerina, 1,5	PEG-400, 1,5	Glicerina, 1,0	PEG-400, 0,75	PEG-400, 1,5
Relación de masa del compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C : Cr(VI)	8,9:1,0	13,3:1,0	9,4:1,0	10,3:1,0	8,8:1,0	4,2:1,0
Relación molar del carbono (del compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C) : Cr (VI)	20,73	22,51	22,02	17,37	20,65	9,85
Velocidad de entrada en el reactor [kg/h]	17,6	13,8	11,2	25,7	10,3	20,0
Velocidad de giro [rpm]	3	3	2	3	2	3
Temperatura del horno [°C]	900	900	800	900	900	900
Contenido de Cr(VI) [ppm]	1129	1129	1594	975	850	3563
Contenido de Cr ₂ O ₃ [% en peso]	9,55	9,55	8,17	9,29	9,54	9,72
Contenido de Al ₂ O ₃ [% en peso]	22,83	22,83	22,88	23,04	23,00	23,07
Contenido de Fe ₂ O ₃ [% en peso]	44,23	44,23	45,37	44,32	45,73	46,32
MgO [% en peso]	14,85	14,85	14,63	14,53	15,21	14,82
Contenido de CaO [% en peso]	0,65	0,65	0,76	0,71	0,08	0,07
Contenido de SiO ₂ [% en peso]	2,58	2,58	2,45	2,43	1,65	1,49
Contenido de Na ₂ O [% en peso]	4,20	4,20	4,66	4,60	3,72	3,43
Otros [% en peso]	1,11	1,11	1,08	1,08	1,07	1,08

2. Determinación de la abrasión y la absorción de agua

De una mezcla de cemento y arena (relación 1:8) y agua, sin adición de la sustancia sólida oxidada reducida, se produjeron adoquines (ejemplo 1, muestras de referencia). En idénticas condiciones, se produjeron adoquines en los que el 20 % (ejemplo 2) o el 30 % (ejemplo 3) del cemento se sustituyó por la sustancia sólida oxidada reducida obtenida tras la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención. Tras un curado de 28 días, se determinaron la abrasión y la absorción de agua de los adoquines obtenidos (de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma SANS 1058:2012 (South African National Standard 1058:2012, Edition 2.1 «Concrete paving blocks»). No obstante, desviándose de la norma SANS 1058:2012, se determinaron ambas propiedades solo en tres muestras.

Puede reconocerse que tanto la abrasión como la absorción de agua en el caso de los adoquines en los que el 20 % del cemento se sustituyó por la sustancia sólida oxidada reducida obtenida tras la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención (ejemplo 2) son considerablemente menores que en el caso de los adoquines que se produjeron sin la sustancia sólida oxidada reducida (ejemplo 1). Los adoquines en los que el 30 % del cemento se sustituyó por la sustancia sólida oxidada reducida (ejemplo 3) presentan incluso mejores valores. Los adoquines del ejemplo 3 cumplen los requisitos de la norma SANS 1058:2012 en cuanto a la abrasión y la absorción de agua.

Ejemplo	Abrasión por adoquín en g	Absorción de agua por adoquín en %
1 (muestras de referencia)	27,5	7,1
	35,2	7,4
	25,2	7,5
2	16,0	6,8
	19,6	7,4

ES 2 663 683 T3

	17,7	7,1
3	7,0	5,0
	5,7	5,9
	8,6	5,7

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la reducción de cromo hexavalente en sustancias sólidas oxídicas, que contiene las etapas:

- 5 a) mezclar la sustancia sólida oxídica que contiene Cr(VI) con un compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C,
 b) tratar la mezcla obtenida tras a) en atmósfera protectora en un reactor calentado indirectamente a una temperatura de 700 °C a 1100 °C, más preferentemente a una temperatura de 800 °C a 1000 °C,
 10 c) refrigerar el producto de reacción obtenido tras b) en atmósfera protectora a al menos 300 °C, preferentemente a al menos 150 °C,

utilizándose como compuesto que contiene carbono un compuesto polihidroxi, preferentemente glicerina o un polietilenglicol líquido, más preferentemente polietilenglicol con una masa molar de hasta 600, y descomponiéndose en lugar de evaporándose el compuesto que contiene carbono preferentemente a temperaturas > 150 °C.

- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la sustancia sólida oxídica utilizada contiene un porcentaje menor del 15 % en peso de óxido de calcio, más preferentemente menor del 10 % en peso de óxido de calcio, de manera incluso más preferente menor del 5 % en peso de óxido de calcio.

- 20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la sustancia sólida oxídica utilizada es un residuo de mineral de cromo.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que**, como compuesto que contiene carbono mencionado en la etapa a), se utiliza glicerina, polietilenglicol con una masa molar de 380 a 420 o una mezcla de
 25 ambas en una relación molar de 4:1 a 15:1, con respecto a la masa de Cr(VI).

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el carbono del compuesto que contiene carbono mencionado en la etapa a) se utiliza en una relación molar respecto a Cr(VI) de 5:1 a 35:1.

- 30 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que**, como compuesto que contiene carbono mencionado en la etapa a), se utiliza glicerina, polietilenglicol con una masa molar de 380 a 420 o una mezcla de ambas, y por que el carbono del compuesto que contiene carbono mencionado en la etapa a) se utiliza en una relación molar respecto a Cr(VI) de 9:1 a 23:1.

- 35 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la etapa a) se realiza en un grupo mezclador que funciona continuamente.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la etapa b) se realiza en un reactor calentado indirectamente que funciona continuamente.

- 40 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la etapa c) se realiza en un grupo frigorífico que funciona continuamente.

- 45 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la sustancia sólida oxídica se utiliza en una forma que contiene agua en la etapa a), preferentemente con un contenido de agua de hasta el 2,0 % en peso de agua, más preferentemente menor del 1,0 % en peso de agua.

- 50 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** a la sustancia sólida oxídica en la etapa a), aparte del compuesto que contiene carbono, se le añaden otros agentes auxiliares que mejoran la procesabilidad de la mezcla preparada, preferentemente ácido silícico pirogénico, silicatos, aluminatos y alumosilicatos.

- 55 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la sustancia sólida oxídica contiene hasta 80 000 ppm, más preferentemente hasta 50 000 ppm, de Cr(VI).

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** el residuo de mineral de cromo contiene hasta 10 000 ppm de Cr(VI).

- 60 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** se utiliza una mezcla de residuo de mineral de cromo y otros residuos, preferentemente que contienen vanadato, conteniendo la mezcla hasta 20 000 ppm de Cr(VI).

- 65 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el producto de procedimiento posee un contenido de Cr(VI) < 640 ppb, preferentemente de < 107 ppb.

16. Sustancia sólida oxídica reducida, preparada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15.

17. Sustancia sólida oxídica reducida de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizada por que** la sustancia sólida oxídica contiene un porcentaje menor del 15 % en peso de óxido de calcio, preferentemente menor del 10 % en peso de óxido de calcio, más preferentemente menor del 5 % en peso de óxido de calcio.

- 5 18. Uso de la sustancia sólida oxídica reducida de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 o 17 como carga en la producción de materiales de construcción ligados a la cal y/o al cemento y/o de asfalto.

19. Materiales de construcción ligados a la cal o al cemento o asfalto que contienen la sustancia sólida oxídica reducida de acuerdo con las reivindicaciones 16 o 17.