

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 904**

51 Int. Cl.:
C01G 37/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2015 PCT/EP2015/073770**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.05.2016 WO16074878**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2015 E 15784937 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 3218308**

54 Título: **Procedimiento para la reducción de cromo hexavalente en sólidos oxídicos**

30 Prioridad:
13.11.2014 EP 14193035

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.10.2018

73 Titular/es:
**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:
**ORTMANN, RAINER;
FRIEDRICH, HOLGER y
BOLL, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 685 904 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 sólidos oxídicos

5 La invención se refiere a un procedimiento para la reducción de cromo hexavalente, Cr(VI) en sólidos oxídicos. En particular se trata de la reducción de Cr(VI) en los denominados residuos de mena de cromo (denominados en inglés también Chromite Ore Processing Residue (COPR)), que se producen como productos secundarios en la obtención de agentes químicos de cromo partiendo de cromita (mineral de hierro cromado).

10 De los distintos materiales que contienen cromo solo son de importancia económica las espinelas de cromo, especialmente la cromita (mineral de hierro cromado, de forma idealizado: FeCr_2O_4).

15 El dicromato de sodio es el material de partida con mucho más importante para la preparación de agentes químicos de cromo. El único proceso llevado a cabo a gran escala de forma industrial para la obtención de dicromato de sodio partiendo de cromita consiste en su digestión alcalina oxidante con carbonato de sodio (soda) o hidróxido de sodio y aire u oxígeno en presencia de una materia para empobrecer a temperaturas de aproximadamente 1100 °C. Este proceso descrito exhaustivamente en la bibliografía técnica solo se va a detallar brevemente en el presente documento (véase por ejemplo Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, online Edition, Vol. A9, páginas 163-166, Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim 2012, published online 15 de junio de 2000). Comprende en

20 esencia tres pasos:

- digestión oxidativa de mena de cromo o concentrado de mena de cromo en condiciones alcalinas
- lixiviado del monocromato de sodio formado y separación de la solución que contiene monocromato de sodio del

25 residuo insoluble (residuo de mena de cromo) mediante separación sólido-líquido

- conversión del monocromato de sodio en dicromato de sodio mediante acidificación de la solución.

30 Además de cromita y álcalis de sodio, en especial carbonato de sodio, se añaden a la mezcla de horno también sustancias que deben conservar la porosidad del contenido del horno durante la digestión (las denominadas materias para empobrecer). La porosidad es necesaria para formar una superficie suficiente para la reacción con oxígeno. El rendimiento de cromo en el caso del uso de cromita se encuentra en función de la composición en el intervalo del 74 % al 90 % del cromo presente en la mena de cromo.

35 Durante el procedimiento de preparación de dicromato de sodio se puede sustituir una parte del carbonato de sodio que es necesario para la digestión alcalina por carbonato de calcio CaCO_3 o dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) u óxido de calcio CaO (cal). Tales procedimientos se denominan, en función de la proporción del óxido de calcio añadido como procedimientos de alto contenido de cal, sin cal o de bajo contenido de cal. Las desventajas en el caso del empleo

40 de óxido de calcio son que por tonelada producida de dicromato de sodio se producen hasta cuatro toneladas de basura especial venenosa que es cancerígena a causa de su proporción de cromato de calcio. Por ello es deseable añadir la menor cantidad posible de óxido de calcio a la digestión alcalina.

45 La separación del monocromato disuelto se realiza después del enfriamiento y la lixiviación a un valor de pH ajustado mediante la adición de ácidos o solución de dicromato mediante separación sólido-líquido, por norma general a través de filtración. El residuo insoluble se lixivia varias veces para reducir el contenido de Cr(VI) soluble en agua. Se puede secar una parte del residuo para suministrarse entonces de nuevo a la mezcla de horno como materia para empobrecer.

50 El residuo remanente, el denominado residuo de mena de cromo (Chromite Ore Processing Residue, COPR), sigue conteniendo al igual que antes Cr(VI). Una parte del Cr(VI) sigue estando presente al igual que antes en forma soluble en agua como monocromato de sodio, no obstante ya no tiene sentido alguno una lixiviación con bajos contenidos de Cr(VI) en cuanto a la rentabilidad. Además, una parte del Cr(VI) está presente también en forma insoluble en agua o difícilmente soluble en agua que tampoco se puede obtener con una complejidad razonable en

55 cuanto a la rentabilidad.

60 El residuo de mena de cromo, en función de si se ha usado para la digestión alcalina oxidativa de mena de cromo el procedimiento de alto contenido de cal, sin cal o de bajo contenido de cal, puede variar en su composición, en particular el contenido de CaO. Los residuos de mena de cromo del procedimiento de alto contenido de cal presentan hasta el 35 % en peso de CaO, aquellos del procedimiento sin cal habitualmente menos del 5 % en peso, mientras que aquellos del procedimiento de bajo contenido de cal se encuentran entre el 5 al 35 % en peso.

65 Cuando el residuo de mena de cromo se deposita como basura en su forma lixiviada y sin ningún tratamiento adicional correspondiente, tal como era anteriormente con frecuencia el caso, se pueden disolver aún durante décadas lentamente los compuestos de Cr(VI) difícilmente solubles y, con ello, puede llegar al medioambiente Cr(VI). Por este motivo, las aguas freáticas y la tierra alrededor de muchos basureros de residuos de mena de cromo están contaminados en un alto grado con Cr(VI).

Por este motivo se somete desde algunas décadas el residuo de mena de cromo por norma general a un proceso de reducción para convertir el Cr(VI) aún presente en Cr(III) inocuo antes de que finalmente se deposite en el basurero. A este respecto es importante que se consiga una reducción lo más completa posible del Cr(VI) presente, incluyéndose también el Cr(VI) que no se encuentra en la superficie del residuo, sino que está encerrado por una

5 capa de dióxido de silicio y/u óxido de aluminio, difícilmente accesible e insoluble en agua o difícilmente soluble en agua.

Para esto, se conoce el tratamiento con un agente reductor químico, tal como sulfato de Fe(II) o dióxido de azufre, pudiendo emplearse el último también en forma de iones hidrogenosulfito (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, online Edition, Vol. A9, Seite 165, Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim 2012, published online 15 de junio de 2000).

10

En los últimos tiempos se ha propuesto también el empleo de otros agentes reductores o de mezclas de distintos agentes reductores para el tratamiento de residuos de menas de cromo. Así, Su y Ludwig (Environ Sei. Technol. 2005, 39, 6208-6216) proponen por ejemplo una mezcla de sulfato de Fe(II) y ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). La ventaja de esta mezcla de $\text{FeSO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ radica en que por el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ se evita la precipitación de iones Fe(II) y, de este modo, debe quedar garantizada una reducción más eficaz del Cr(VI) a lo largo de un mayor periodo de tiempo. A pesar de esto, en este procedimiento se ha podido producir una reducción completa del Cr(VI) en el residuo de mena de cromo. De acuerdo con el procedimiento de digestión alcalina descrito en USEPA (United States Environmental Protection Agency, USEPA) SW-846 Method 3060A, el contenido de Cr(VI) disminuye de 252 mg/kg a únicamente 31,4 mg/kg.

15

En la bibliografía ya se ha informado también acerca del empleo 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 empleado el polisulfuro de calcio como agente reductor. Sin embargo, en todos los casos no se pudo conseguir reducir por completo el Cr(VI) en el residuo de mena de cromo.

25

Todos esos procedimientos se basan en que para la reducción de Cr(VI) se pone a disposición un agente reductor que es estable a lo largo de un periodo de tiempo lo más largo posible y, por tanto, está en disposición de reducir también el Cr(VI) que se libera solo lentamente del residuo de mena de cromo a lo largo de un periodo de tiempo muy largo. Ya que sin embargo la liberación de Cr(VI) se puede prolongar a lo largo de décadas, cabe cuestionar si estas propuestas son realmente adecuadas para reducir por completo el Cr(VI) en el residuo de mena de cromo. Así por ejemplo Fe(II), incluso a valores de pH muy bajos, se oxida lentamente al aire hasta dar Fe(III) y entonces ya no está disponible como agente reductor.

30

El documento US 2010/0135876 A1 desvela un procedimiento de química húmeda para la reducción de Cr(VI) en residuos de mena de cromo en el que se "fijan" iones de Fe(II), que actúan como agente reductor, sobre la superficie de las partículas de COPR en forma de un precipitado difícilmente soluble y, por tanto, también han de estar en disposición de actuar a lo largo de un periodo de tiempo prolongado. En el procedimiento desvelado se disuelve en primer lugar el Cr(VI) contenido en la matriz de COPR al añadirse una cantidad suficiente de sulfato de Fe(II). Por los iones de Fe(II) se produce también una reducción del Cr(VI) liberado hasta dar Cr(III). Al mismo tiempo precipitan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$ así como CaSO_4 , lo que favorece la disolución de las partículas de COPR. Entonces, el exceso de Fe(II) "fija" en forma de un precipitado difícilmente soluble sobre la superficie de las partículas de COPR. Esto se realiza preferentemente mediante adición de un sulfuro, por ejemplo sulfuro de sodio (Na_2S), hidrogenosulfuro de sodio (NaHS) o polisulfuro de sodio (CaS_x), por lo que se precipitan sulfuros de hierro (II) o mediante adición de ácido fosfórico, por lo que se precipita fosfato de Fe(II). No obstante, del FeS se sabe que se descompone ya en agua en ebullición. En las condiciones del procedimiento de digestión alcalina de acuerdo con USEPA SW-846 Method 3060A se vuelve a descomponer FeS. Los iones Fe(II) y sulfuro que se liberan a este respecto pueden reducir ahora Cr(VI) unido aún en la matriz de COPR, que también se libera durante el procedimiento de digestión alcalina, de tal manera que resulta un resultado falseado, ya que no se puede detectar más Cr(VI).

40

Además, el documento US 2010/0135876 A1 describe la circunstancia de que después de un secado de las muestras de COPR reducidas únicamente con sulfato de Fe(II) con ayuda del procedimiento de digestión alcalina se pueden volver a detectar cantidades significativas de Cr(VI) (aproximadamente 1100 ppm o 1500 ppm). Esto se debe o bien a una reoxidación de Cr(III) a Cr(VI) con oxígeno atmosférico o a la oxidación de Fe(II) a Fe(III) con oxígeno atmosférico. Sin embargo, el documento US 2010/0135876 A1 no tiene en cuenta que la disolución de Cr(VI) unido a la matriz de COPR es incompleta.

55

Cao y Zhang (J. Hazard. Materials B, 2006, B132, 213-219) describen el empleo de partículas de hierro a nanoescala (denominado *zero valent iron*, hierro de valencia cero) como agente reductor. En este procedimiento es desventajoso que las partículas de hierro a nanoescala (< 100 nm, superficie específica aproximadamente 35 m²/g) son muy complejas en su preparación y, por tanto, en todo caso son adecuadas para ensayos de laboratorio, pero actualmente no se consideran para una aplicación a gran escala. Además, las partículas de hierro a nanoescala se

65

oxidan lentamente por aire y/o humedad, de tal manera que cabe cuestionar si este material está en disposición de reducir el cromo hexavalente en residuos de mena de cromo a lo largo de años.

Entre tanto también se han efectuado intentos de reducir el Cr(VI) por vía biológica. Como representación se hace referencia en este punto solo a Zhu *et al.* (World J Microbiol Biotechnol, 2008, 24, 991-996). Describen el uso de bacterias de *Leucobacter* sp. CR1B, que se han podido aislar de un basurero de residuo de mena de cromo en Changsha (república popular de China). Las bacterias están en disposición de reducir el Cr(VI) disuelto, realizándose la reducción de mejor modo a un valor de pH neutro. La distribución y el empleo de bacterias para la reducción de Cr(VI) a gran escala alberga la desventaja de que aún no existe ningún tipo de conocimiento acerca de los efectos a largo plazo de estas bacterias en el ecosistema. Aún son necesarios estudios a largo plazo para poder estimar si esta vía representa en cualquier caso una alternativa practicable a la reducción química de Cr(VI) en residuos de mena de cromo.

Ya desde hace un tiempo se conocen también procedimientos de reducción térmica para residuos de mena de cromo. Así se describe por ejemplo en algunas patentes japonesas el uso de residuos de mena de cromo reducidos como pigmentos negros y marrones en la fabricación de cerámicas (documentos JP62 036061A y JP58-225158A) y tejas (documentos JP59-92968A, JP62 036061A), añadiéndose en parte también adicionalmente una gran cantidad de coque como agente reductor a la masa de cerámica. Durante la cochura, según la indicación de los inventores, tienen lugar las siguientes reacciones, por las que se convierte el Cr(VI) en Cr(III).



En las cerámicas de color chocolate obtenidas después de la cochura a al menos 1200 °C aparentemente ya no se puede detectar Cr(VI), no desvelándose sin embargo el método analítico aplicado ni la atmósfera en la que se cuecen los cuerpos de cerámica. Sin embargo, se debe partir de que se ha trabajado en condiciones reductoras, debido a que en caso de presencia de oxígeno e iones de metal alcalino a una temperatura correspondientemente alta se produce siempre una reoxidación de Cr(III) hasta dar 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 mediante reacción en gas inerte a mayores temperaturas. A este respecto indican que tienen a temperaturas de hasta 600 °C una conversión completa de Cr(VI) hasta dar Cr(III). El residuo de mena de cromo que contiene aproximadamente el 34 % de CaO se pulveriza en los ensayos de laboratorio descritos en el mortero y después se mezclan con los correspondientes agentes reductores. Para garantizar un contacto completo y uniforme entre las partículas de residuo de mena de cromo y el agente reductor, las mismas se añaden en una solución o suspensión acuosa. La reducción se lleva a cabo en un horno tubular en atmósfera de dióxido de carbono. Se lleva a cabo una variación sistemática del tiempo de reacción, de la temperatura de reacción y de la cantidad de agente reductor añadido. A este respecto se muestra que a una temperatura de reacción de 600 °C es necesaria una relación de masas de 2,0:1 (agente reductor: Cr(VI)) para obtener una reducción completa con 20 minutos de tiempo de reacción. Sobre la base de las dos siguientes ecuaciones de reacción, en el ejemplo de la sacarosa, se muestra que con 1 mol de sacarosa se pueden producir 16 mol de Cr(VI), es decir, para la producción de 1 g de Cr(VI) se necesitan en teoría al menos 0,41 g de sacarosa:



Para obtener una reducción completa, no obstante, en lugar de la relación de masas teórica de 0,41:1 se ha de seleccionar al menos una relación de masas de 2,0:1, es decir, 2,0 g de sacarosa para 1 g de Cr(VI). Wang *et al.* indica la proporción de Cr(VI) soluble en agua en el residuo de mena de cromo empleado por los mismos con el 1,07 %. Con una relación de masas de 2,0:1 (agente reductor: Cr(VI)), esto significa que se debe añadir al menos el 2,14 % en peso de agente reductor para obtener una reducción completa según 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 en cuanto a Cr(VI) según GB/TI 15555.4-1995. GB5086.2-1997 describe únicamente una extracción con agua a temperatura ambiente. En este sentido se detectan solo las partes solubles en agua de Cr(VI) mientras que no se detectan con este procedimiento de extracción los compuestos difícilmente solubles o insolubles que contienen Cr(VI). Esto significa que los resultados expuestos por Wang no permiten ninguna afirmación acerca del éxito real de su reducción de Cr(VI) a Cr(III). James *et al.* (Environ. Sei. Technol. 1995, 29, 2377-2381) han examinado la extracción de Cr(VI) con distintos métodos y los han comparado entre sí. A este respecto se muestra claramente que la digestión de Cr(VI) con la mezcla de carbonato de sodio/hidróxido de sodio (Na₂CO₃ 0,28 M y NaOH 0,5 M) a 90-95 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 60 minutos es el método más eficaz de detectar todos los tipos de Cr(VI), independientemente de si son solubles en agua o difícilmente solubles. El último método de digestión, tal como está descrito en USEPA (United States Environmental Protection Agency, USEPA) SW-846 Method 3060A se considera según el

conocimiento actual el procedimiento de extracción más sensible para Cr(VI) en desechos y se impone cada vez más por este motivo también como procedimiento analítico estándar para la digestión de Cr(VI) de residuos de mena de cromo.

- 5 Como muestran algunas investigaciones, los productos de reacción descritos por Wang *et al.* incluso a una temperatura de reacción de 600 °C y una relación de masas de 2,0:1 (agente reductor: Cr(VI)) así como un tiempo de reacción de 20 min no están exentos de Cr(VI) cuando se digieren y analizan según USEPA SW-846 Method 3060A. Por tanto solo se simula una reducción completa, debido a que se aplica un procedimiento insuficiente de análisis. Además también se menciona que con la pirólisis de harina, almidón o sacarosa aparece una molestia extremadamente desagradable por olores, que perjudica adicionalmente este procedimiento de reducción.

10 Zhang *et al.* (Chemosphere, 2009, 77(8), 1143-45) describe la reducción de Cr(VI) en el residuo de mena de cromo mediante pirólisis con paja de arroz. En esta publicación se extrajeron los productos de reacción de acuerdo con USEPA SW-846 Method 3060A. El residuo de mena de cromo empleado 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 se aumentó la temperatura de reacción hasta 600 °C. En ninguna de las condiciones de reacción descritas se pudo obtener un producto final exento de Cr(VI). Siempre contenía al menos aproximadamente 30 ppm de Cr(VI). Es probable que ciertamente se redujeran los constituyentes de Cr(VI) solubles en agua por la pirólisis con paja de arroz, pero los constituyentes difícilmente solubles o insolubles de Cr(VI) permanecieron presentes como cromo hexavalente al menos en parte. Además, a través de la paja se arrastran al proceso compuestos de azufre. 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 ácido sulfhídrico (H₂S).

25 Zhang *et al.* (Bioresource Technology, 2009, 100(11), 2874-2877) también describen la reducción de Cr(VI) contenido en el residuo de mena de cromo con lodos activados a través de una pirólisis. A este respecto se mezcla el lodo activado en una relación 1:10 con residuo de mena de cromo y a continuación se somete a una pirólisis a 600 °C. La digestión de Cr(VI) se realiza así mismo de acuerdo con el procedimiento de digestión alcalino descrito en USEPA SW-846 Method 3060A. También en este procedimiento solo se puede disminuir a 24 ppm el contenido de Cr(VI) de originalmente 3384 ppm para el residuo no tratado de mena de cromo. La pirólisis de residuo de mena de cromo con lodos activados, tal como se describe por Zhang, por consiguiente no es ningún procedimiento adecuado para obtener un residuo de mena de cromo exenta de Cr(VI). Además también en este caso a través de los lodos activados se arrastran al proceso compuestos de azufre, que tal como se ha descrito anteriormente pueden hacer que se produzca el olor desagradable a ácido sulfhídrico (H₂S).

35 El documento US 2004/0086438 A1 desvela un procedimiento por el cual se pueden recuperar al mismo tiempo el cromo y el hierro presente en el residuo de mena de cromo. A este respecto el residuo de mena de cromo se trata en primer lugar con al menos el 20 % en peso de un hidróxido de metal, preferentemente hidróxido de sodio o potasio o litio a al menos 350 °C durante al menos 10 minutos al aire. A esto le sigue un tratamiento ácido que conduce a un residuo insoluble rico en hierro. Otras desventajas son los hidróxidos de metal fundidos necesarios, que son muy corrosivos y que son extremadamente difíciles de manipular. La transferencia de este procedimiento a una escala industrial conlleva por ello considerables problemas. Correspondientemente, en casi todos los ejemplos desvelados únicamente se convierte 1 g de residuo de mena de cromo en pequeños experimentos de laboratorio. Únicamente en un ejemplo se describe una preparación de 100 g en un horno tubular giratorio, no mencionándose sin embargo la forma en la que este se opera. Otra grave desventaja del procedimiento es que se añaden grandes cantidades de hidróxidos y ácidos, de tal manera que se producen grandes cantidades de sales disueltas. Por tanto, la carga de sal en las aguas del proceso es muy grande. Además, el procedimiento depende de una gran cantidad de óxido de calcio, ya que se necesita el calcio para precipitar sulfato como sulfato de calcio. Las desventajas de la adición del óxido de calcio ya se han mencionado. El documento EP2565162 desvela un procedimiento para la reducción de Cr(VI) a Cr(III) mediante la conversión de monocromato de sodio con amoníaco gaseoso a una temperatura de 200 a 800 °C y posterior hidrólisis.

50 El documento WO2014/006196 desvela un procedimiento para la reducción de cromo hexavalente en sólidos oxídicos, en el que se mezcla el sólido oxídico con un compuesto que contiene carbono, líquido en el intervalo de 20 a 100 °C, tal como glicerina o polietilenglicol, que sirve como agente reductor.

55 El objetivo de la presente invención era facilitar un procedimiento que se pudiese emplear de forma rentable en el que se redujese el cromo hexavalente contenido en un sólido oxídico, hasta tal punto que en el producto final obtenido de acuerdo con un procedimiento de digestión alcalina modificado desvelado en la presente solicitud basándose en USEPA SW-846 Method 3060A se pudiese detectar un contenido de Cr(VI) de <1000 ppm, preferentemente menos de 100 ppm. Preferentemente, en el procedimiento para la reducción del cromo hexavalente se debían superar las desventajas que se producían por el uso de los agentes reductores del estado de la técnica, tales como por ejemplo tratamiento necesario de aire de escape, dosificación problemática del agente reductor y costes elevados. Los compuestos de cromo (VI) se consideran de acuerdo con el reglamento de REACH sustancias particularmente preocupantes y están indicados en la lista de SVHC (*Substances Of Very High Concern*). Por tanto, las mezclas de productos con una proporción de mayor/igual 1000 ppm de cromo (VI) se tienen que marcar

correspondientemente (reglamento 1272/2008/CE y 1999/45/CE).

Sorprendentemente se ha podido encontrar que de acuerdo con el procedimiento de digestión alcalina modificado desvelado en la presente solicitud, basándose en USEPA SW-846 Method 3060^a, se consigue de forma muy excelente la reducción de Cr(VI) en sólidos oxídicos, incluso cuando al sólido oxídico así como a la atmósfera que contiene menos del 0,1 % en volumen de un gas oxidante no se añade agente reductor alguno.

Por tanto, la invención se refiere a un procedimiento para la reducción de cromo hexavalente en sólidos oxídicos que contienen las etapas:

- a) calentamiento del sólido oxídico, que contiene Cr(VI), en una atmósfera que contiene menos del 0,1 % en volumen de un gas oxidante a una temperatura de 600 a 1400 °C y
- b) enfriamiento del producto de reacción obtenido según la etapa a) en una atmósfera que contiene menos del 0,1 % en volumen de un gas oxidante a una temperatura por debajo de 100 °C,

caracterizado por que en el procedimiento no se añade agente reductor alguno al sólido oxídico así como a la atmósfera en la etapa a) y b).

En el marco de la presente invención por la expresión agente reductor se entiende al menos un compuesto que reduce al menos en las condiciones de reacción existentes en las etapas a) y b) Cr(VI) hasta dar Cr(III).

Por la expresión “no se añade agente reductor alguno” se entiende en el marco de la presente invención que no se añade agente reductor alguno al sólido oxídico así como a la atmósfera que contiene menos del 0,1 % en volumen de un gas oxidante. De forma particularmente preferente no se añade agente reductor alguno a la totalidad de procedimiento de acuerdo con la invención.

La utilidad del procedimiento de acuerdo con la invención es, entre otras cosas, que el sólido oxídico reducido obtenido, en particular el residuo de mena de cromo reducido, ya no se tiene que seguir considerando y desechándose como sustancia peligrosa, sino que se puede incorporar como residuo aprovechable en una nueva cadena de creación de valor.

Gracias a la adición que no se realiza de un agente reductor en el procedimiento de acuerdo con la invención resultan numerosas ventajas con respecto a los procedimientos de reducción del estado de la técnica: por un lado se produce una clara ventaja de costes, ya que se omiten los costes de agente reductor. Además claramente en cuanto a la técnica se facilita la realización por la omisión de la dosificación del agente reductor y al prescindir del uso de una mezcladora que mezcla el sólido oxídico y el agente reductor. Además se simplifica claramente el tratamiento de gas de escape, ya que el gas de escape ya no contiene ningún residuo que se deba tratar de productos de descomposición orgánicos o inorgánicos del agente reductor.

Etapas a)

Para el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden emplear básicamente todos los tipos de sólidos oxídicos que contengan cromo hexavalente.

Preferentemente se emplean residuos de mena de cromo que se producen durante la digestión alcalino oxidativa de menas de cromo, por ejemplo cromita para la preparación de monocromato de sodio.

De forma particularmente preferente en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea un residuo de mena de cromo que se produce durante el proceso de preparación de monocromato de sodio partiendo de cromita a través de una digestión alcalino oxidativa con carbonato de sodio (procedimiento sin cal, contenido de CaO de <5 % en peso).

Preferentemente se emplean también otros residuos que contienen Cr(VI), tales como se producen por ejemplo a partir del tratamiento y el procesamiento de monocromato de sodio, empleándose como otro residuo que contiene Cr(VI) de forma particularmente preferente vanadato de calcio que se produce durante la separación de vanadio de la solución de monocromato. Se pueden emplear también mezclas de sólidos oxídicos. Preferentemente, una mezcla de este tipo contiene residuos de mena de cromo y otros residuos que contienen Cr(VI), tales como se producen por ejemplo a partir del tratamiento y el procesamiento de monocromato de sodio, empleándose como otro residuo que contiene Cr(VI) de forma particularmente preferente vanadato de calcio que se produce durante la separación de vanadio de la solución de monocromato.

Los sólidos oxídicos pueden contener otros óxidos de metal tales como óxido de cromo(III) (Cr₂O₃), óxido de aluminio (Al₂O₃), óxido de hierro(III) (Fe₂O₃), óxido de magnesio (MgO), óxido de calcio (CaO), óxido de silicio (SiO₂), óxido de vanadio (V₂O₅), óxido de sodio (Na₂O) y monocromato de sodio (Na₂CrO₄).

Los sólidos oxídicos contienen preferentemente un contenido de Cr(VI) de hasta 80000 ppm, de forma

particularmente preferente de hasta 50000 ppm, de forma muy particularmente preferente de 1000 a 15000 ppm, establecidos de acuerdo con el procedimiento de la digestión alcalina modificada basándose en USEPA SW-846 Method 3060A.

5 Preferentemente, el Cr(VI) está presente en los sólidos oxídicos como monocromato de sodio (Na_2CrO_4).

Los sólidos oxídicos se pueden suministrar como tortas de filtro que contienen agua a la etapa a). En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se emplean no obstante en forma secada. De forma particularmente preferente presentan un contenido de humedad de como máximo el 2,0 % en peso, de forma
10 muy particularmente preferente de menos del 1,0 % en peso.

El contenido de CaO del sólido oxídico asciende preferentemente a menos del 15 % en peso, de forma muy particularmente preferente menos del 10 % en peso, en particular menos del 5 % en peso.

15 Los residuos de mena de cromo se producen en el proceso de producción de monocromato de sodio según la separación sólido-líquido habitualmente como tortas de filtro húmedas que se pueden suministrar así a la etapa a). Otros residuos que contienen Cr(VI) se emplean 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 15000 ppm de Cr(VI). Las mezclas de sólidos oxídicos contienen preferentemente al menos el 85 % en peso
20 de residuos de mena de cromo de forma particularmente preferente al menos el 90 % en peso de residuos de mena de cromo.

De forma particularmente preferente, los sólidos oxídicos presentan la siguiente composición:

- 25 • óxido de cromo(III) (Cr_2O_3): del 7 al 13 % en peso, preferentemente del 7,5 al 12,5 % en peso
- óxido de aluminio (Al_2O_3): del 10 al 30 % en peso, preferentemente del 18 al 24 % en peso
- 30 • óxido de hierro(III) (Fe_2O_3): del 42 al 50 % en peso, preferentemente del 42 al 48 % en peso
- óxido de magnesio (MgO): del 9 al 18 % en peso, preferentemente del 10 al 17 % en peso
- óxido de calcio (CaO): < 10 % en peso, preferentemente < 5 % en peso
- 35 • óxido de silicio (SiO_2): del 0 al 3 % en peso, preferentemente del 1 al 3 % en peso
- óxido de vanadio (V_2O_5): < 1 % en peso, preferentemente < 0,5 % en peso
- óxido de sodio (Na_2O): del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 2 al 5 % en peso
- 40 • monocromato de sodio (Na_2CrO_4): del 0,3 al 4,7 % en peso

Para el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean preferentemente sólidos oxídicos en los que al menos el 90 % de las partículas son menores de 500 μm , de forma muy particularmente preferente menos de
45 300 μm . Esto se puede conseguir, en caso necesario, mediante un tamizado y/o una molienda antepuesta a la etapa a).

La atmósfera en la etapa a) contiene menos del 0,1 % en volumen de un gas oxidante, siendo el gas oxidante preferentemente oxígeno.

50 Preferentemente, la atmósfera en la etapa a) contiene menos del 0,01 % en volumen de un gas oxidante.

De forma particularmente preferente, la atmósfera en la etapa a) que contiene menos del 0,01 % en volumen, preferentemente menos del 0,01 % en volumen de un gas oxidante está seleccionado del grupo compuesto por
55 atmósfera de gas inerte y vacío.

En una forma de realización preferente, la atmósfera en la etapa a) que contiene menos del 0,1 % en volumen, de forma particularmente preferente al menos de 0,01 % en volumen de un gas oxidante es atmósfera de gas inerte.

60 Preferentemente, la atmósfera de gas inerte está compuesta en al menos el 90 % en volumen, preferentemente en al menos el 95 % en volumen, de forma muy particularmente preferente en al menos el 99 % en volumen, de forma muy especialmente preferente en al menos el 99,5 % en volumen de al menos uno o varios gases seleccionados del grupo compuesto por gases nobles, en particular de helio y argón, nitrógeno y dióxido de carbono, seleccionados preferentemente del grupo compuesto por nitrógeno y dióxido de carbono, de forma muy particularmente preferente
65 nitrógeno.

- 5 Preferentemente se conduce el gas inerte sobre el sólido oxídico, de forma particularmente preferente mediante una corriente de gas inerte, de forma muy particularmente preferente mediante una corriente de gas inerte de aproximadamente un tercio del volumen de reactor/min, de forma muy especialmente preferente mediante una corriente de gas inerte de aproximadamente un tercio del volumen de reactor/min a presión normal en el reactor (aproximadamente 1013 mbar).
- En otra forma de realización preferente, la atmósfera en la etapa a) que contiene menos del 0,1 % en volumen, de forma particularmente preferente menos del 0,01 % en volumen de un gas oxidantes es vacío.
- 10 Por el término vacío se entiende en el marco de la presente invención preferentemente una atmósfera con una presión de menos de 800 mbar, de forma particularmente preferente de menos de 650 mbar, de forma muy particularmente preferente de menos de 450 mbar.
- 15 El sólido oxídico se calienta en la etapa a) a una temperatura de 600 °C al 1400 °C, preferentemente a una temperatura de 850 °C a 1200 °C, de forma muy particularmente preferente a una temperatura de 950 °C a 1150 °C. La duración de la reacción depende de la temperatura usada y se puede establecer de forma sencilla de una manera suficientemente conocida por el experto en la materia. Preferentemente, la duración de la reacción asciende a de cinco minutos a 24 horas, preferentemente de 1 a 10 horas.
- 20 El calentamiento en la etapa a) se realiza preferentemente en un reactor. Como reactor se consideran todos los aparatos que pueden garantizar las temperaturas requeridas en la etapa a) así como la atmósfera requerida en la etapa a) que contiene menos del 0,1 % en volumen de un gas oxidante.
- 25 El calentamiento en la etapa a) se puede realizar en un reactor que trabaje de forma continua o que trabaje de forma discontinua. Preferentemente el calentamiento en la etapa a) se realiza en un reactor que trabaje de forma continua.
- 30 El reactor puede estar calentado indirecta o directamente, empleándose preferentemente un reactor calentado indirectamente en la etapa a). De forma particularmente preferente en la etapa a) se emplea un reactor calentado indirectamente con gas o eléctricamente, de forma muy particularmente preferente un reactor calentado indirectamente de forma eléctrica.
- Además, el uso de reactores calentados indirectamente tiene la ventaja de que en el propio espacio de reacción existe solo un flujo de gas muy reducido, por lo que apenas se puede descargar polvo fino.
- 35 Como reactores en la etapa a) se pueden usar por ejemplo hornos del más diverso tipo. El experto en la materia conoce hornos habituales tales como por ejemplo hornos de rejilla, hornos de mufla, hornos tubulares, hornos de aire circulante y hornos de retorta. Preferentemente, el horno empleado en la etapa a) es un horno tubular, de forma particularmente preferente un horno tubular horizontal, de forma muy particularmente preferente un horno tubular giratorio de dos zonas.
- 40 El sólido oxídico puede estar presente en la etapa a) en cualquier recipiente inerte con respecto a las condiciones de reacción existentes en la etapa a). Preferentemente, el sólido oxídico durante el calentamiento está presente en un crisol, de forma particularmente preferente en un crisol de carburo de silicio.
- 45 **Etapa b)**
- En la etapa b) se realiza el enfriamiento del producto de reacción obtenido después de la etapa a) en una atmósfera que contiene menos del 0,1 % en volumen de un gas oxidante a una temperatura por debajo de 100 °C.
- 50 El enfriamiento en la etapa b) se realiza preferentemente en un reactor. Como reactor se consideran todos los aparatos que pueden garantizar las temperaturas requeridas en la etapa b) así como la atmósfera requerida en la etapa b) que contiene menos del 0,1 % en volumen de un gas oxidante.
- 55 Se aplican los intervalos preferentes para la atmósfera que contiene menos del 0,1 % en volumen de un gas oxidante indicados en la etapa a) así como indicados para los reactores en la etapa a) correspondientemente para la etapa b).
- 60 Preferentemente se enfría el producto de reacción obtenido después la etapa a) en la etapa b) a una temperatura por debajo de 40 °C, de forma particularmente preferente por debajo de 30 °C. Así se puede evitar de forma eficaz una reoxidación de Cr(III) hasta dar Cr(VI), tal como han mostrado investigaciones.
- 65 El enfriamiento del producto de reacción obtenido después de la etapa a) se puede realizar en la etapa b) de tal manera que el producto de reacción obtenido después de la etapa a) permanezca en el reactor y el reactor después de la desconexión del calentamiento indirecto se enfríe mediante gas inerte.
- El enfriamiento del producto de reacción obtenido después de la etapa a) se puede realizar en la etapa b) también

de tal manera que el producto de reacción obtenido después de la etapa a) permanece en el reactor y se refrigera al vacío.

El enfriamiento del producto de reacción obtenido después de la etapa a) en la etapa b) se puede realizar también en un grupo de refrigeración que trabaja de forma discontinua o que trabaja de forma continua, realizándose preferentemente en un grupo de refrigeración que trabaja de forma continua. Como ejemplos de grupos de refrigeración que trabajan de forma continua se puede mencionar en el presente documento solo cambiadores de calor de lecho fijo, cambiadores de calor de tornillo sin fin (tornillo sin fin de refrigeración) o tambores de refrigeración.

También es concebible el empleo de un horno tubular giratorio con dos zonas de temperatura para el empleo combinado en las etapas a) y b). Por consiguiente, la refrigeración del producto de reacción obtenido después de la etapa a) en la etapa b) se puede realizar también en un horno tubular giratorio de dos zonas.

Siempre que se haya empleado en la etapa a) un reactor que trabaja de forma discontinua, el enfriamiento en la etapa b) se puede realizar también en el mismo reactor, lo que es particularmente sencillo de realizar en cuanto a la técnica.

Básicamente también es posible enfriar bruscamente el producto de reacción obtenido de la etapa a) en una atmósfera de gas protector en agua. Esto posibilita un enfriamiento rápido y sencillo. Sin embargo, en este caso es desventajoso que el producto de reacción se produce como suspensión acuosa que en primer lugar se tiene que volver a tratar, por ejemplo, a través de una separación sólido/líquido y posterior secado. Esto es poco razonable desde el punto de vista energético, debido a que el producto de reacción obtenido de la etapa a) ya está seco y así se puede seguir procesando directamente. Dado el caso, el producto de reacción enfriado obtenido en la etapa b) se puede someter todavía a un tamizado y/o una molienda.

El contenido de Cr(VI) del producto de reacción enfriado obtenido después de la etapa b) se establece de acuerdo con el procedimiento de digestión alcalina modificado desvelado. Después de la etapa b) se obtiene un sólido oxidico reducido. Preferentemente se obtiene un sólido oxidico reducido que está caracterizado porque contiene una proporción de menos del 15 % en peso de óxido de calcio, de forma particularmente preferente menos del 10 % en peso de óxido de calcio, de forma muy particularmente preferente menos del 5 % en peso de óxido de calcio.

Preferentemente, el sólido oxidico reducido contiene menos de 1000 ppm de Cr(VI), de forma particularmente preferente menos de 100 ppm de Cr(VI), de forma muy particularmente preferente menos de 50 ppm de Cr(VI).

Mediante los siguientes ejemplos se explica la invención con más detalle, sin que por ello se deba provocar una limitación de la invención

Ejemplos

Determinación del contenido de Cr(VI)

Descripción de los métodos de ensayo usados:

Procedimiento de digestión alcalina modificado

El establecimiento del contenido de Cr(VI) de los sólidos oxidicos empleados como materiales de partida al igual que de los productos de reacción obtenidos se llevó a cabo basándose en el procedimiento de digestión alcalina descrito en USEPA SW-846 Method 3060A.

En el caso de que el sólido oxidico contenga más del 2 % en peso de agua, se seca hasta la constancia de peso a 120 °C y después se pesa. A diferencia del procedimiento descrito en USEPA SW-846 Method 3060A, no obstante, no se digieren de 2,4 g a 2,6 g de la muestra que se va a examinar, sino que se traspa entre 9,9 g y 10,1 g (precisión de pesada 0,0001 g) del sólido oxidico cuantitativamente a un matraza de reacción con conexión de gas protector. Después se añaden 50 ml de la solución de digestión alcalina (preparada mediante 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 (preparado mediante 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 de tampón con pH = 7. La suspensión se calienta en una atmósfera de nitrógeno con agitación hasta la ebullición y se calienta a reflujo durante una hora. Después de una hora se refrigera la suspensión con agitación a temperatura ambiente. A continuación se filtra al aire y la torta de filtro se lava de forma intensiva con agua desmineralizada. La lejía madre obtenida durante la filtración y el lavado y las aguas de lavado se combinan en un matraz aforado de 500 ml, se rellena con agua desmineralizada hasta la marca de aforado y se analiza en cuanto Cr(VI) como se describe más adelante. A diferencia del procedimiento descrito en USEPA SW-846 Method 3060A se emplea por tanto una cantidad claramente mayor de muestra, pero finalmente el extracto alcalino en el matraz aforado se rellena a 500 ml en lugar de a 250 ml. A pesar de esto, a partir del procedimiento que se ha descrito anteriormente resulta una concentración de Cr(VI) el doble de elevada en la solución de aforado que se emplea para

la determinación de Cr(VI) a través de espectroscopía UV/VIS, en comparación con el procedimiento descrito en USEPA SW-846 Method 3060A.

Espectroscopía de UV/Vis para el establecimiento del contenido de cromo(VI)

5 Del matraz aforado obtenido a partir del procedimiento de digestión alcalina 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 se produce por norma general un precipitado de hidróxidos de aluminio y silicio que se retira mediante centrifugación. El centrifugado claro obtenido se filtra aún a través de un filtro de jeringa de 0,45 µm y su contenido de Cr(VI) se determina después del ajuste del valor de pH como complejo de 1,5-difenilcarbocida mediante espectroscopía UV/Vis, tal como está descrito en USEPA Method 218.7. La concentración de Cr(VI) medida, siempre que se pueda cuantificar, se deduce teniendo en cuenta la dilución producida por el ajuste de pH con el ácido clorhídrico diluido en cuanto a la masa de cantidad de sólido oxídico empleada 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. En este aparato se separa el monocromato en primer lugar de otros aniones a través de una columna de intercambio aniónico antes de que se haga reaccionar en un reactor de columna posterior con 1,5-difenilcarbocida y se determine mediante espectrofotometría. En el 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 sólido oxídico secado que se emplea para el procedimiento de digestión alcalina que se ha descrito anteriormente resulta un límite de determinación de 0,64 mg de Cr(VI) por kg de sólido oxídico, lo que se corresponde con 640 ppb de Cr(VI).

Ejemplos 1-7

25 Mediante los siguientes ejemplos se explica con más detalle la invención sin que por ello se deba causar una limitación de la invención.

30 Para los siguientes ejemplos se empleó residuo de mena de cromo del procedimiento de preparación industrial de monocromato de sodio partiendo de cromita a través de una digestión alcalina oxidativa con carbonato de sodio (el denominado procedimiento sin cal), contenido de CaO < 5 % en peso). El residuo de mena de cromo producido en el proceso de producción del monocromato de sodio después de la separación sólido-líquido en forma de una torta de filtro húmeda únicamente se secó, pero no se tamizó ni se molió.

Realización general

40 El residuo de mena de cromo secado, cuyo contenido de Cr(VI) se estableció según el procedimiento de digestión alcalina modificada que se ha descrito anteriormente, se calentó en un horno tubular horizontal calentado indirectamente de forma eléctrica en crisoles. El diámetro del tubo ascendió a 70 mm con una longitud total de 1500 mm, de los cuales se calentaron aproximadamente 500 mm. Los crisoles se encontraban durante los ensayos en la zona calentada.

45 El residuo de mena de cromo secado se introdujo en el horno frío, ambos lados se cerraron de forma estanca a gas y desde un lado se introdujo nitrógeno (>99,9990 % en volumen de nitrógeno), que se condujo en el lado opuesto a través de una abertura de salida y a través de una inmersión al aire escape. El horno se calentó en estas condiciones en una corriente de gas de nitrógeno (aproximadamente 2 l/min con un volumen de horno de aproximadamente 6 l) hasta la temperatura objetivo deseada, se dejó durante el tiempo deseado a esta temperatura y después se volvió a enfriar.

50 Después del enfriamiento se retiró el producto de reacción de residuo de mena de cromo reducido negro y se trató de acuerdo con el procedimiento de digestión alcalina que se ha descrito anteriormente y se determinó el contenido de Cr(VI) en el extracto alcalino mediante espectroscopía UV/Vis.

Ejemplo 1

55 Residuo de mena de cromo secado (Cr₂O₃: 8,7 %, Al₂O₃: 21,8 %, Fe₂O₃: 46,5 %, V₂O₅: 0,04 %, SiO₂: 1,3 %, MgO: 13,3 %, CaO: 0,04 %, Na₂O: 2,9 %, todas las indicaciones en % en peso) con un contenido de 1409 ppm de Cr(VI) (que corresponde con el 0,43 % en peso de Na₂CrO₄) se cargó en un crisol de carburo de silicio y se calentó, tal como se describe en la realización general, en una atmósfera de nitrógeno a 900 °C durante dos horas y a continuación se enfrió en una atmósfera de nitrógeno a por debajo de 100 °C. Se determinó que el contenido de Cr(VI) en el producto de reacción era 31 ppm.

Ejemplo 2

65 Residuo de mena de cromo secado (Cr₂O₃: 9,2 %, Al₂O₃: 19,8 %, Fe₂O₃: 44,5 %, V₂O₅: 0,04 %, SiO₂: 1,4 %, MgO: 14,6 %, CaO: 0,04 %, Na₂O: 2,5 %, todas las indicaciones en % en peso) con un contenido de 1474 ppm de Cr(VI)

(que corresponde con el 0,45 % en peso de Na_2CrO_4) se cargó en un crisol de carburo de silicio y se calentó, tal como se describe en la realización general, en una atmósfera de nitrógeno a 900 °C durante dos horas y a continuación se enfrió en una atmósfera de nitrógeno a por debajo de 100 °C. Se determinó que el contenido de Cr(VI) en el producto de reacción era 40 ppm.

5

Ejemplo 3

Residuo de mena de cromo secado (Cr_2O_3 : 9,2 %, Al_2O_3 : 19,8 %, Fe_2O_3 : 44,5 %, V_2O_5 : 0,04 %, SiO_2 : 1,4 %, MgO : 14,6 %, CaO : 0,04 %, Na_2O : 2,5 %, todas las indicaciones en % en peso) con un contenido de 1474 ppm de Cr(VI) (que corresponde con el 0,45 % en peso de Na_2CrO_4) se cargó en un crisol de carburo de silicio y se calentó, tal como se describe en la realización general, en una atmósfera de nitrógeno a 1100 °C durante cuatro horas y a continuación se enfrió en una atmósfera de nitrógeno a por debajo de 100 °C. Se determinó que el contenido de Cr(VI) en el producto de reacción era < 0,64 ppm.

10

Ejemplo 4

Residuo de mena de cromo secado (Cr_2O_3 : 8,9 %, Al_2O_3 : 22,3 %, Fe_2O_3 : 43,8 %, V_2O_5 : 0,04 %, SiO_2 : 1,5 %, MgO : 14,3 %, CaO : 0,04 %, Na_2O : 3,5 %, todas las indicaciones en % en peso) con un contenido de 7995 ppm de Cr(VI) (que corresponde con el 2,49 % en peso de Na_2CrO_4) se cargó en un crisol de carburo de silicio y se calentó, tal como se describe en la realización general, en una atmósfera de nitrógeno a 1100 °C durante cuatro horas y a continuación se enfrió en una atmósfera de nitrógeno a por debajo de 100 °C. Se determinó que el contenido de Cr(VI) en el producto de reacción era < 0,64 ppm.

20

Ejemplo 5

Residuo de mena de cromo secado (Cr_2O_3 : 8,9 %, Al_2O_3 : 22,3 %, Fe_2O_3 : 43,8 %, V_2O_5 : 0,04 %, SiO_2 : 1,5 %, MgO : 14,3 %, CaO : 0,04 %, Na_2O : 3,5 %, todas las indicaciones en % en peso) con un contenido de 7995 ppm de Cr(VI) (que corresponde con el 2,49 % en peso de Na_2CrO_4) se cargó en un crisol de carburo de silicio y se calentó, tal como se describe en la realización general, en una atmósfera de nitrógeno a 1000 °C durante cuatro horas y a continuación se enfrió en una atmósfera de nitrógeno a por debajo de 100 °C. Se determinó que el contenido de Cr(VI) en el producto de reacción era 27 ppm.

25

30

Ejemplo 6

Residuo de mena de cromo secado (Cr_2O_3 : 8,9 %, Al_2O_3 : 22,3 %, Fe_2O_3 : 43,8 %, V_2O_5 : 0,04 %, SiO_2 : 1,5 %, MgO : 14,3 %, CaO : 0,04 %, Na_2O : 3,5 %, todas las indicaciones en % en peso) con un contenido de 7995 ppm de Cr(VI) (que corresponde con el 2,49 % en peso de Na_2CrO_4) se cargó en un crisol de carburo de silicio y se calentó, tal como se describe en la realización general, en una atmósfera de nitrógeno a 1100 °C durante dos horas y a continuación se enfrió en una atmósfera de nitrógeno a por debajo de 100 °C. Se determinó que el contenido de Cr(VI) en el producto de reacción era < 0,64 ppm.

35

40

Ejemplo 7

Residuo de mena de cromo secado (Cr_2O_3 : 8,3 %, Al_2O_3 : 22,01 %, Fe_2O_3 : 45,7 %, V_2O_5 : 0,07 %, SiO_2 : 1,4 %, MgO : 10,4 %, CaO : 0,06 %, Na_2O : 3,4 %, todas las indicaciones en % en peso) con un contenido de 5714 ppm de Cr(VI) (que corresponde con el 1,8 % en peso de Na_2CrO_4) se cargó en un crisol de carburo de silicio y, difiriendo de la realización general como se ha descrito anteriormente, se calentó en un vacío de 400 mbar a 1000 °C durante dos horas y a continuación se refrigeró con el mismo vacío a por debajo de 100 °C. Se determinó que el contenido de Cr(VI) en el producto de reacción era < 0,64 ppm.

45

50

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la reducción de cromo hexavalente en sólidos oxídicos, que contiene las etapas:
- 5 a) calentamiento del sólido oxídico, que contiene Cr(VI), en una atmósfera que contiene menos del 0,1 % en volumen de un gas oxidante a una temperatura de 600 a 1400 °C y
b) enfriamiento del producto de reacción obtenido según la etapa a) en una atmósfera que contiene menos del 0,1 % en volumen de un gas oxidante a una temperatura por debajo de 100 °C,
- 10 **caracterizado por que** en el procedimiento no se añade agente reductor alguno al sólido oxídico así como a la atmósfera en las etapas a) y b).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el sólido oxídico empleado es un residuo de mena de cromo.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el sólido oxídico empleado presenta hasta 80000 ppm, preferentemente hasta 50000 ppm, de forma particularmente preferente de 1000 a 15000 ppm de Cr(VI).
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el Cr(VI) está presente en el sólido oxídico como monocromato de sodio (Na₂CrO₄).
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el sólido oxídico presenta la siguiente composición:
- 25
- óxido de cromo(III) (Cr₂O₃): del 7 al 13 % en peso, preferentemente del 7,5 al 12,5 % en peso
 - óxido de aluminio (Al₂O₃): del 10 al 30 % en peso, preferentemente del 18 al 24 % en peso
 - óxido de hierro(III) (Fe₂O₃): del 42 al 50 % en peso, preferentemente del 42 al 48 % en peso
 - óxido de magnesio (MgO): del 9 al 18 % en peso, preferentemente del 10 al 17 % en peso
 - 30 • óxido de calcio (CaO): < 10 % en peso, preferentemente < 5 % en peso
 - óxido de silicio (SiO₂): del 0 al 3 % en peso, preferentemente del 1 al 3 % en peso
 - óxido de vanadio (V₂O₅): < 1 % en peso, preferentemente < 0,5 % en peso
 - óxido de sodio (Na₂O): del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 2 al 5 % en peso
 - 35 • monocromato de sodio (Na₂CrO₄): del 0,3 al 4,7 % en peso
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** al menos el 90 % de las partículas del sólido oxídico son menores de 500 µm, de forma particularmente preferente menos de 300 µm.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la atmósfera en la etapa a) que contiene menos del 0,1 % en volumen, preferentemente menos del 0,01 % en volumen de un gas oxidante está seleccionado del grupo compuesto por atmósfera de gas inerte y vacío.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** la atmósfera en la etapa a) que contiene menos del 0,1 % en volumen, preferentemente menos del 0,01 % en volumen de un gas oxidante es atmósfera de gas inerte y se compone en al menos el 90 % en volumen, preferentemente en al menos el 95 % en volumen, de forma particularmente preferente en al menos el 99,9 % en volumen de uno o varios gases seleccionados del grupo compuesto por gases nobles, en particular de helio y argón, nitrógeno y dióxido de carbono, preferentemente seleccionado del grupo compuesto por nitrógeno y dióxido de carbono, de forma muy particularmente preferente nitrógeno.
- 50 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** la atmósfera en la etapa a) que contiene menos del 0,1 % en volumen, preferentemente menos del 0,01 % en volumen de un gas oxidante es vacío, preferentemente una atmósfera con una presión de menos de 800 mbar, de forma particularmente preferente menos de 650 mbar, de forma muy particularmente preferente de menos de 450 mbar.
- 55 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** el sólido oxídico en la etapa a) se calienta a una temperatura de 850 °C a 1200 °C, preferentemente a una temperatura de 950 °C a 1150 °C.
- 60 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** el calentamiento en la etapa a) se realiza en un reactor que trabaja de forma continua o que trabaja de forma discontinua, preferentemente en un reactor que trabaja de forma continua.
- 65 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** el reactor es un reactor calentado indirectamente con gas o de forma eléctrica, preferentemente un reactor calentado indirectamente de forma eléctrica.

13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizado por que** el reactor es un horno tubular horizontal calentado indirectamente de forma eléctrica, preferentemente un horno tubular giratorio de dos zonas.
- 5 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por que** el producto de reacción obtenido según la etapa a) en la etapa b) se enfría a una temperatura por debajo de 40 °C, de forma particularmente preferente por debajo de 30 °C.
- 10 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por que** el producto de reacción obtenido después de la etapa a) en la etapa b) permanece en el reactor y el reactor después de la desconexión del calentamiento indirecto se enfría mediante gas inerte.