

8749P

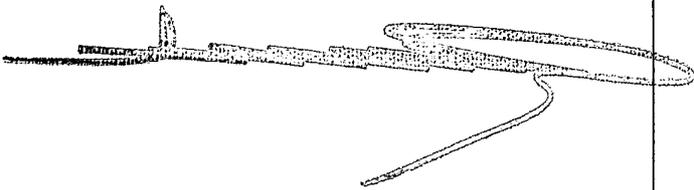
Descrição referente à patente de invenção de Chemetics International Company Ltd., canadiana, industrial e comercial com sede em 1818 Cornwall Avenue, Vancouver, British Columbia, Canadá V6J 1C7, (inventor: Ian Harry Warren, residente no Canadá), para "PROCESSO PARA A REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE DICROMATO EM SISTEMAS ELECTROLITICOS CONTENDO CLORATO".

DESCRICÃO

A presente invenção refere-se a um processo para a remoção de dicromatos de soluções de cloratos de metais alcalinos produzidas electroliticamente a partir de cloretos de metais alcalinos.

O dióxido de cloro é usado extensivamente para o branqueamento de pasta de papel e prepara-se geralmente por reacção de uma solução aquosa de clorato de sódio com um ácido, tipicamente ácido sulfúrico. A solução de clorato de sódio prepara-se em geral pela electrólise de cloreto de sódio. No processo electrolítico electroliza-se o cloreto de sódio para produzir cloro, hidróxido de sódio e hidrogénio. O cloro e o hidróxido de sódio reagem imediatamente para formar hipoclorito de sódio que se converte então em clorato de sódio sob condições controladas de pH e temperatura.

.D. . Após deixar a secção de electrólise da instalação a fase líquida, que contém quantidades residuais de hipoclorito



de sódio, é tratada comumente para remover este hipoclorito que torna a solução corrosiva. Os processos de remoção de hipoclorito usados comercialmente envolvem em geral reacção com amónia como se descreve na Patente Canadiana N.º 1,112,845, sulfito de sódio ou peróxido de hidrogénio.

Adiciona-se uma pequena quantidade de crómio, usualmente na forma de dicromato, tipicamente, dicromato de sódio, ao electrólito para evitar a perda de eficiência de corrente no cátodo. O dicromato não se consome no processo e sai com a solução clorato de sódio/cloreto de sódio. Contudo o dicromato de sódio é um produto químico dispendioso que sai na solução de produto e representa assim uma perda económica. Para além disso o crómio não é consumido no processo de dióxido de cloro a jusante e entra no ambiente através do processo da pasta de papel.

Desenvolveram-se numerosos processos para a remoção de dicromatos de banhos de galvanoplastia e outras soluções de tratamento de metais. O ião cloreto está tipicamente ausente destas soluções de tratamento de metais e podem atingir-se níveis muito baixos de crómio dissolvido por redução do crómio do estado hexavalente ao estado trivalente, seguido da sua precipitação na forma de óxido crómico hidratado. Infelizmente o óxido crómico hidratado tem um produto de solubilidade 10^5 vezes mais alto quando em soluções contendo cloreto e a solução de clorato de uma instalação electrolítica a tratar tem tipicamente um teor em cloreto de aproximadamente 100g/lNaCl.

De modo a se conseguir baixos níveis de crómio, significativamente menos do que 10 partes por milhão no tratamento por redução de soluções de clorato electrolíticas descobriu-se ser necessário reduzir pelo menos algum do crómio para além do estado Cr^{3+} . Na Patente Canadiana N.º 1,187,036 em nome de Olin Corporation, descreve-se um processo para a produção de um precipitado que se crê ser $Cr(OH)_2$, (pode ver-se prontamente a redução para além do composto $Cr(OH)_3$ por uma alteração da cor do precipitado de verde para azul esverdeado claro), deixando um filtrado contendo menos do que 0,01 partes por milhão de cró

mió. No suplemento à Patente Canadiana Nº 1,139,080 para Chemetics International a composição do precipitado azul esverdeado característico é descrita como tendo tipicamente uma relação O/Cr entre 1,3 e 1,4. Assim o óxido hidratado precipitado tem a fórmula aproximadamente de $Cr_3O_4 \cdot xH_2O$, contendo 2 moles de Cr^{3+} + 1 mole de Cr^{2+} por mole fórmula de composto.

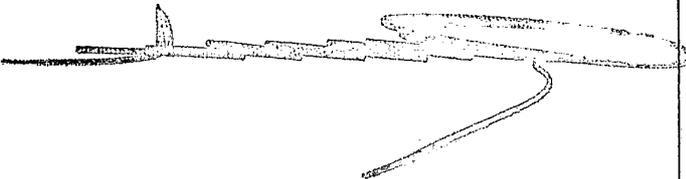
Aceita-se em geral que o processo ideal de remoção de crómio deve ser capaz de baixar os níveis de crómio a menos de 1 ppm em solução, deve usar um redutor não tóxico económico, e produzir um composto de crómio que possa ser directamente reciclado para o processo de produção de clorato.

A hidrazina e a hidroxilamina são ambas capazes de produzir precipitados de crómio tipicamente azul-esverdeados a partir de soluções de clorato e foram patenteadas como métodos de remoção de crómio (Patente Canadiana Nº 1,119,772, Patente Canadiana Nº 1,139,080 e Patente Sueca Nº 218,495). Contudo estes produtos químicos são caros e a hidrazina apresenta alguns problemas de toxicidade para os utilizadores.

Muitas patentes referem-se a remoção de crómio de soluções de galvanoplastia e semelhantes mas julga-se não serem verdadeiramente pertinentes para a presente invenção. Há porém patentes que referem métodos para a remoção de crómio de soluções contendo clorato.

A Patente U.S. Nº 3,616,344 descreve um processo em que um clorato de metal alcalino usado para trabalho mecânico electroquímico é tratado com um sal ferroso ou um sulfito de um metal alcalino ou de amónio, ou um sal estanhoso, para reduzir o crómio hexovalente a hidróxido de crómio trivalente que precipita da solução. Em alternativa usa-se um sal solúvel de chumbo, zinco, cobalto ou cobre, divalentes para remover os iões cromato na forma de cromato insolúvel.

A Patente U.S. Nº 4,086,150 descreve um processo para remoção de cromatos de soluções de clorato de metais alcalinos por adição de um sulfureto solúvel em água, seguido por um sal ferroso. Separa-se um material de crómio trivalente. Em al-

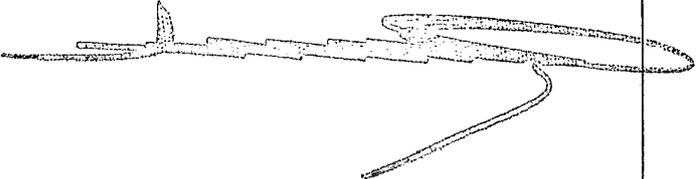


ternativa usa-se uma "lama de ferro" para precipitar materiais insolúveis contendo crómio trivalente.

Como se descreve na Patente Canadiana Nº 1,112,845 pode-se usar amónia para destruir hipoclorito através da produção de cloroaminas a um pH na região de 6,75. A este pH crê-se que as mono e dicloroaminas produzidas interactuam rapidamente com a sua destruição mútua e produção de azoto. Quando a amónia reage com hipoclorito acima de pH 8,5 só se forma monocloroamina (Re. Corbett et. al.-J* (1953) pp. 1927-1929) e sabe-se há muitos anos que este composto reage com um exêssos de amónia para produzir hidrazina. Contudo sabe-se que a reacção produtora de hidrazina é muito sensível à presença de traços de impurezas metálicas e assim tem de se usar soluções muito puras na sua produção comercial e de se adicionar grandes quantidades de gelatina para obter o composto (Ver Hydrazine & Its Derivatives, Preparation, Properties & Applications. E.Schmidt. John Wiley & Sons (1984)).

A Patente U.S. 4,268,486 descreve um processo para a remoção de cromatos de soluções de clorato de metais alcalinos por reacção com um composto hidrazina e separação do composto de crómio trivalente da solução.

Muitos dos processos acima, se aplicados à produção electrolítica de cloratos de metais alcalinos, adicionarão impurezas químicas indesejadas à solução de produto ou não permitirão recuperação do crómio separado dentro do processo electrolítico. Os processos directamente aplicáveis à produção de cloratos de metais alcalinos não provaram serem económicos. O processo da Patente U.S. Nº 4,268,486 utiliza hidrazina, um produto químico caro e tóxico enquanto o da Patente U.S. Nº 4,335,000, utilizando resinas de permuta iónica, requer controle apertado do pH da solução sob condições ácidas para impedir a libertação de dióxido de cloro e de cloro. Também processos que utilizam redução de crómio apenas até ao estado 3+ não são adequados para a obtenção de baixos níveis de crómio em soluções contendo cloretos.



Assim, é necessário um processo que recupere crómio economicamente de soluções de clorato de sódio e cloreto de sódio e que, opcionalmente, permita reciclagem para a secção de electrólise do processo de clorato de sódio para reutilização.

É por isso objectivo desta invenção fornecer um método melhorado de remoção de dicromatos de soluções de cloratos-cloritos de metais alcalinos ricas em cloratos produzidas por electrólise caracterizado por se remover o crómio das soluções aquosas até níveis muito baixos sem adição de produtos químicos caros ou perigosos.

Para além disso é objectivo da invenção fornecer um método que não só resulta na remoção bem sucedida do crómio de soluções ricas em cloratos com equipamento relativamente pouco dispendioso, mas que também permite, opcionalmente, a reciclagem do precipitado de hidróxido de crómio "limpo" para o processo de produção de clorato.

É ainda outro objectivo desta invenção não ser preciso introduzir impurezas indesejáveis na solução mãe e que a composição da solução clorato-cloreto tratada permaneça inalterada em relação ao componente maioritário, i.e., que as concentrações de clorato e cloreto sejam constantes.

Referir-se-ão estes e outros objectivos mais adiante.

Surpreendentemente descobriu-se agora que quando se adiciona amónia e uma pequena quantidade de alcali para elevar o pH acima de pH 8,5 a solução dicromato-clorato electrolítica típica contendo hipoclorito residual do processo de produção e se mantém a solução resultante a uma temperatura superior a 60° C, ocorre a redução do crómio hexavalente para produzir uma solução verde contendo um precipitado esverdeado. Por meio de remoção do excesso de amónia e abaixamento do pH abaixo de 8,5, a redução do crómio vai mais além com a produção eventual de um precipitado azul-esverdeado e remoção substancialmente completa do crómio da solução.

~~CONFIDENTIAL~~

Assim, de acordo com a invenção fornece-se um processo melhorado para a remoção de dicromato de uma solução contendo iões clorato, hipoclorito e dicromato caracterizado por se reduzir o crómio hexavalente do dito dicromato a crómio misto di e trivalente na forma de um precipitado hidróxido cujo melhoramento se caracteriza por se efectuar a dita redução em dois passos consistindo em:

- (a) tratar a dita solução, a pH superior a 8,5 a uma temperatura superior a 60° C, com amónia para se efectuar a produção do dito precipitado hidróxido; estando o dito amónio e o dito hipoclorito em quantidades suficientemente excessivas para permitir a produção do dito precipitado hidróxido; e
- (b) ajustar o pH da solução resultante abaixo de 8,5 a uma temperatura superior a 40° C para se efectuar precipitação substancialmente completa do dito hidróxido de crómio di e trivalente.

Pode-se tratar qualquer solução aquosa de clorato de metal alcalino que contenha iões crómio hexavalentes redutíveis de acordo com o processo desta invenção. Soluções típicas de cloratos de metais alcalinos incluem clorato de sódio, clorato de potássio e misturas destes.

No procedimento geral de acordo com a invenção a amónia e o alcáli são tipicamente adicionados directamente ao electrólito contendo hipoclorito-clorato à saída das células enquanto se mantém agitação rápida da solução. Podem usar-se temperaturas tão baixas como 60° C e superiores a 90° C, mas descobriu-se que a eficiência de utilização do hipoclorito mais favorável ocorre entre 75° C e 85° C. O pH da solução durante a reacção deve ser de preferência acima de aproximadamente 10,5. Valores de pH mais baixos dão menor utilização do hipoclorito e da amónia e pH superiores são um desperdício da quantidade de adição necessária de hidróxido de sódio. Após um período de reacção de aproximadamente 30 minutos a 80° C, remove-se o excesso de amónia da solução e ajusta-se o pH abaixo de pH 8,5 (de preferência pH 6,5-7,5) por adição de ácido de preferência ácido clorídrico diluído. Durante um período posterior de 30 minutos com agitação a 80° C forma-se o precipitado azul esverdeado ca-

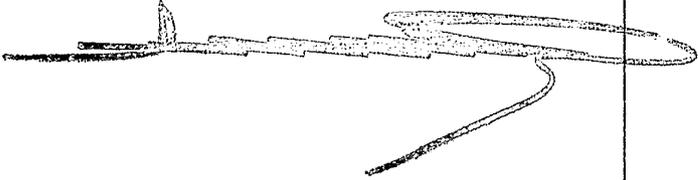


racterístico de hidróxido de crómio de valência mista, e remove-se finalmente por filtração. Verificar-se-á que os períodos de tempo para realizar a precipitação nos passos (a) e (b) variarão dependendo das condições de pH e temperaturas usadas. Contudo uma pessoa treinada pode prontamente assegurar os valores óptimos. Os períodos acima mencionados são dados como linha de orientação.

Numa modificação menor do processo pode fazer-se reagir amónia e hipoclorito numa porção do electrólito produzido e adicionar-se a solução resultante a outra porção do electrólito. Contudo descobriu-se que a utilização de hipoclorito é muito menos eficiente nesta variação do que no primeiro processo que por isso se prefere.

Se hipoclorito suficiente para completar a eliminação do dicromato não está presente no electrólito podem adicionar-se amónia e alcáli ao electrólito seguidos pela adição de mais hipoclorito. Tudo com boa agitação. Descobriu-se ser este um bom processo de utilização do hipoclorito.

As quantidades de hipoclorito, amónia e alcáli necessárias para se conseguir remoção completa de crómio da solução depende das condições seleccionadas para a sequência de reacções e podem ser prontamente determinadas por alguém especialista na arte. Tipicamente a reacção se se processa a 80° C, a quantidade de hipoclorito necessária é duas vezes a quantidade em peso do dicromato de sódio a remover, i.e. 5 g/l de hipoclorito de sódio para 2,5 g/l de dicromato de sódio. A quantidade de amónia que é necessário estar presente é da ordem de duas vezes a quantidade de hipoclorito i.e. 10 g/l de amónia para 5 g/l de hipoclorito de sódio. Desde que haja quantidades suficientes de amónia e hipoclorito para a quantidade de crómio hexavalente presente o processo de acordo com a invenção como se define a seguir fornece o método melhorado para remoção do dicromato. Claramente, quantidades ligeiramente suficiente excessivas de amónia e hipoclorito facilitam o dito processo. Qualquer excesso de amónia acima do necessário para a reacção no primeiro passo se pode, opcionalmente, recuperar em qualquer tratamento de



vácuo seguinte.

A solução rica em clorato pode ajustar-se a pH superior a 8,5 para o objectivo do passo (a) do processo de acordo com a invenção por adição de base inorgânica suficiente. Bases inorgânicas típicas, incluem soluções aquosas de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e misturas destes. A base inorgânica particular que se escolhe é uma que corresponda à solução de clorato de metal alcalino particular que sofre a remoção de cromato. Por exemplo, se se trata de uma solução de clorato de sódio, então prefere-se empregar hidróxido de sódio como base inorgânica. A base inorgânica é tipicamente uma solução aquosa da base inorgânica tendo uma concentração na gama de 1 a 10 g/l, de preferência 4 g/l.

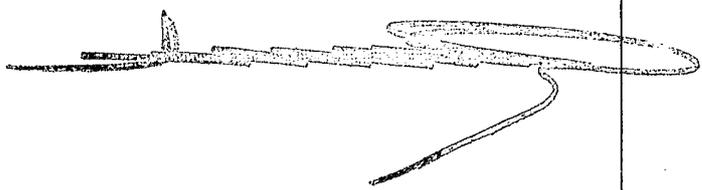
Pode ajustar-se a solução rica em clorato a pH abaixo de 8,5 para o objectivo do passo (b) por adição de ácido inorgânico suficiente. Pode empregar-se qualquer ácido inorgânico no processo da invenção que seja capaz de controlar o pH da solução resultante na gama de abaixo de 8,5 até cerca de 6,0 e que não actue como agente redutor para o clorato de metal alcalino e crómio hexavalente presentes na solução. Ácidos inorgânicos típicos incluem ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido nítrico. O ácido tem em geral uma concentração na gama de cerca de 5% a 75% em peso do ácido inorgânico em solução aquosa.

O precipitado de hidróxido de crómio di e trivalente pode separar-se da solução após se ter completado o passo (b) por qualquer técnica de separação sólido-líquido adequada tais como sedimentação, filtração, centrifugação e semelhantes.

Opcionalmente pode oxidar-se o precipitado de hidróxido de crómio di e trivalente com hipoclorito de sódio e reciclar-se o dicromato de sódio resultante para a alimentação em salmoura usada para fazer clorato por electrólise.

Apresentam-se os exemplos seguintes para ilustrar a invenção mais plenamente sem qualquer intenção de a limitar.

Nestes exemplos removeu-se substancialmente o cró-



mio hexavalente de uma solução aquosa concentrada de clorato de sódio num processo em dois passos.

Exemplo 1

Obteve-se uma solução produzida numa célula electro-lítica para a produção de clorato de sódio, directamente à saída da célula, a 80° C. A solução continha 400 g/l de clorato de sódio, 100 g/l de cloreto de sódio, 2,5 g/l de dicromato de sódio e 5 g/l de hipoclorito de sódio. A esta solução adicionou-se, com mistura rápida, hidróxido de sódio até uma concentração de 4 g/l e amónia até 20 g/l e um pH de 10,5. Durante esta concretização do passo (a) manteve-se a solução a 80° C enquanto se conservava a agitação, durante 30 minutos. Ao fim deste tempo passou-se a solução para um recipiente de vácuo onde se manteve durante 30 minutos. Após libertação do vácuo ajustou-se o pH a 7,5 com a adição de uma pequena quantidade de ácido clorídrico como concretização do passo (b).

Após mais 30 minutos a 80° C filtrou-se a solução contendo o precipitado azul esverdeado de hidróxidos de crómio e analisou-se o filtrado em relação ao crómio que se descobriu estar presente a uma concentração de menos do que 0,2 ppm.

Exemplo 2

Tratou-se para remoção de crómio uma solução produzida de maneira similar à do exemplo 1 mas contendo 5 g/l de dicromato de sódio e 2,5 g/l de hipoclorito de sódio bem como as quantidades acima cotadas de clorato de sódio e cloreto de sódio, pelo processo seguinte.

Adicionou-se com agitação vigorosa amónia e alcáli para dar concentrações de 20 g/l e 4 g/l respectivamente como concretização do passo (a).

Adicionou-se então nova quantidade de hipoclorito de sódio, de novo sob forte agitação, de modo a que a concentração total fosse de 8 g/l. Manteve-se a temperatura da solução

constante a 80° C, como continuação do passo (a).

REIVINDICAÇÕES

- 1ª -

Processo para a remoção de dicromato de uma solução contendo iões clorato, hipoclorito e dicromato, processo esse que consiste em reduzir o crómio hexavalente do referido dicromato a uma mistura de crómio di- e tri-valente na forma de um precipitado de hidróxido, caracterizado por se efectuar a referida redução em dois passos:

a) tratamento da referida solução, a um valor de pH superior a 8,5 e a uma temperatura superior a 60° C, com amónia de modo a conseguir-se a precipitação do hidróxido referido, estando a amónia e o hipoclorito presentes em quantidades suficientemente excessivas para permitir a formação do precipitado de hidróxido referido;

e

b) ajuste do pH da solução resultante a um valor inferior a 8,5, a uma temperatura superior a 40° C de modo a obter-se a precipitação completa do hidróxido de crómio di- e trivalente.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracteri

- 10 -

zado por a solução do passo (a) ter um valor de pH superior a 10,5 e uma temperatura situada na gama de 75 a 85° C, e a solução da etapa (b) ter um pH situado na gama de 6,5 a 7,5 e uma temperatura situada na gama de 75 a 85° C.

- 3ª -

Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por qualquer vestígio de amónia que permaneça em solução após o passo (a) se remover sob vácuo antes de se proceder ao passo (b).

- 4ª -

Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o pH da solução no passo (a) se ajustar por adição de hidróxido de sódio e no passo (b) se ajustar por adição de ácido clorídrico.

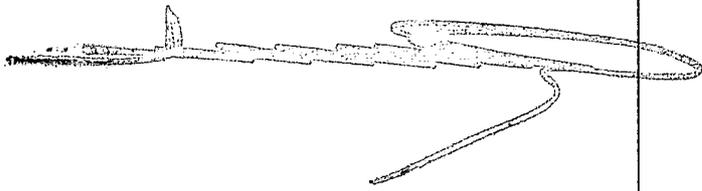
- 5ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado por a solução contendo iões clorato, hipoclorito e dicromato ser uma solução de clorato de sódio e cloreto de sódio produzidos por electrólise de salmoura numa célula electrolítica.

A requerente declara que o primeiro pedido desta patente foi depositado no Canadá em 14 de Setembro de 1987, sob o número de série 546,835.

Lisboa, 14 de Setembro de 1988.





RESUMO

"PROCESSO PARA A REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE DICROMATO
EM SISTEMAS ELECTROLITICOS CONTENDO CLORATO"

A invenção refere-se a um processo melhorado para a remoção de dicromatos de soluções ricas em cloratos contendo iões hipoclorito e dicromato, produzidas por electrólise de salmoura. Efectua-se a redução do dicromato num processo de dois passos por adição de amónia, sob condições controladas de pH e de temperatura, obtendo-se hidróxido de crómio di- e tri-valente, que em seguida se precipita e se remove da solução. Este processo fornece um método económico para a recuperação de crómio a partir de soluções de clorato produzidas por via electrolítica.