

Extracción de cromo con disolventes orgánicos^(*)

III parte. Aplicación al tratamiento de residuos polimetálicos industriales

D. de Juan^(*), V. Meseguer^(*) y L.J. Lozano^(*)

Resumen Se estudia la aplicación del Primene 81R como agente de extracción del cromo presente en residuos sólidos que poseen níquel, hierro y cobre. El residuo se lixivió con disolución de ácido sulfúrico hasta pH 3 y se investigó la oxidación del Cr(III) a Cr(VI) con ácido de Caro. Ante el nulo resultado en la oxidación, se actuó directamente sobre el Cr(III). Se estudió el proceso de extracción/lavado/reextracción sobre la lejía de lixiviación. La fase orgánica empleada en la extracción estaba constituida por 10 % v/v de Primene 81R, 10 % de isodecanol y queroseno. En la fase orgánica se recupera todo el hierro, el 91 % Cr, el 10 % Ni y gran parte del cobre contenidos en la lejía de partida. En la etapa de lavado (con disolución de ácido sulfúrico de pH 1,4), todo el cobre y el níquel y el 30 % Cr pasan a las aguas de lavado, quedando en la fase orgánica todo el hierro y el 70 % Cr. En la reextracción (con NH₄OH 2 N o con NaOH 2 N) se recupera todo el hierro y el cromo como un precipitado de hidróxidos altamente absorbente. Después del tratamiento indicado se consigue recuperar el 63 % Cr y el 100 % Fe como una mezcla de hidróxidos, y en el agua de lavado se encuentra el 28 % Cr inicial, así como todo el níquel y el cobre.

Palabras clave: **Extracción con disolventes. Cromo. Residuos polimetálicos. Tratamiento de residuos.**

Chromium extraction with organic solvents

Part 3. Application to the treatment of polymetallic industrial residues

Abstract The use of Primene 81R as extraction agent of chromium present in solid wastes containing nickel, iron and copper has been studied. The waste was leached with a sulphuric acid solution up to pH 3 and oxidation of Cr(III) to Cr(VI) with Caro acid was also studied. Because of the negative result of oxidation, the treatment was applied on Cr(III) directly. Extraction/scrubbing/stripping process was studied in the leach. The composition of organic phase used in the extraction step was 10 % v/v Primene 81R, 10 % isodecanol and kerosene. All the iron, 91 % Cr, 10 % Ni and large part of the copper contained in the initial leach solution are recovered in the organic phase. In the scrubbing stage (with a sulphuric acid solution at pH 1,4), all the copper and nickel and 30 % Cr go to the washing liquor, while all the iron and 70 % Cr remained in the organic phase. In the stripping stage (with a 2N NH₄OH or 2N NaOH solution) all the iron and chromium are recovered as a precipitate of highly absorbent hydroxides. After the treatment mentioned, 63 % Cr and 100 % Fe are recovered as a mixture of hydroxides, and 28 % of the initial chromium, all the nickel and the copper are found in the washing liquor.

Keywords: **Solvent extraction. Chromium. Polymetallic residues. Waste treatment.**

1. INTRODUCCIÓN

En las partes I y II de este trabajo (*Rev. Metal.*

(*) Trabajo recibido el día 4 de noviembre de 1997. La I y II parte de este trabajo se han publicado en *Rev. Metal. Madrid*, 34 (3) y 34 (4), 1998, respectivamente.

(*) Grupo de Investigación INQUICA. Universidad de Murcia. Dpto. de Ingeniería Química Cartagena. Paseo Alfonso XIII, 44. 30203-Cartagena (España).

Madrid, 34) se ha estudiado y comprobado que el cromo, en sus estados de oxidación (III) o (VI), se puede recuperar de disoluciones acuosas mediante el empleo de la técnica de extracción con disolventes orgánicos. De los resultados obtenidos se desprende que el método de extracción más sencillo es el que se aplica al Cr(VI), ya sea mediante el empleo de TBP o de Primene 81R como agente de extracción (1 y 2).

En esta parte del trabajo se pretende aplicar la extracción con disolventes a la recuperación del cromo presente en residuos polimetálicos industriales.

Los residuos polimetálicos que contienen cromo suelen ser productos semipastosos predesechados, y en los mismos el cromo se presenta como hidróxido de cromo(III); normalmente se encuentra acompañado por hidróxido férrico, por sulfato cálcico y por hidróxido de níquel(III), y con menor frecuencia por los hidróxidos de cobre(II), de cinc y de cadmio.

De los agentes de extracción ensayados previamente (DEHPA, TBP y Primene 81R), se ha considerado que el Primene 81R es el que presenta mayores posibilidades para realizar la separación de los metales presentes, dada su polivalencia.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Se ha operado sobre dos residuos de sulfato cálcico con alto contenido en níquel, uno con cromo y otro sin él, y que en lo que sigue se designarán como M-1 y M-2 respectivamente. La composición química de ambos residuos se muestra en la tabla I. El proceso a seguir se esquematiza en la figura 1.

Puesto que en el residuo, el cromo se encuentra como Cr(III), es preciso llevar a cabo su oxidación hasta Cr(VI), lo que se puede realizar simultáneamente con la lixiviación o en una etapa independiente. Una vez puesto en disolución el cromo, se procedió a su recuperación mediante el empleo de Primene 81R como agente de extracción. A continuación, se presentan los resultados obtenidos en cada una de las etapas implicadas y se indica el procedimiento seguido en cada caso.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. Lixiviación de los residuos

La primera etapa del proceso indicado es la lixiviación del residuo de cromo, con el fin de poner en disolución dicho elemento; asimismo, es conveniente oxidar el Cr(III) a Cr(VI), lo que se puede, en principio, realizar conjuntamente con la lixivia-

TABLA. I.— Composición química de los residuos utilizados en los ensayos de lixiviación, %

TABLE. I.— Chemical composition of wastes used in the leaching tests, %

Residuo	H ₂ O	Ni	Cu	Cr	Fe	Co
M-1	21,74	13,24	12,69	13,87	—	—
M-2	52,94	16,30	2,00	—	28,00	2,00

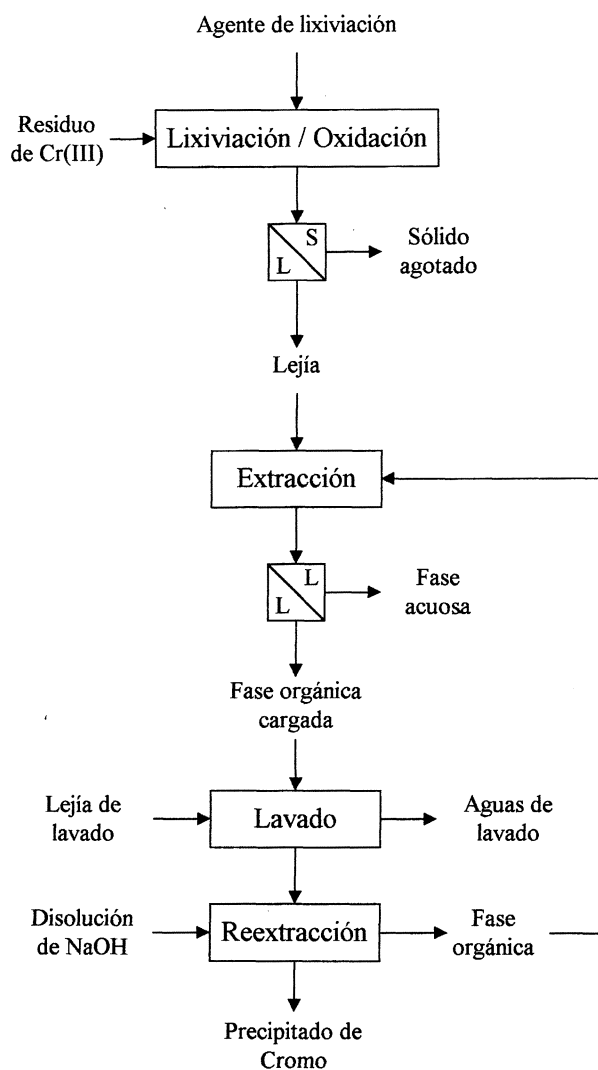


FIG. 1.— Esquema del proceso para el tratamiento de los residuos de cromo.

FIG. 1.— Diagram of the process for the treatment of chromium residues.

ción. De esta forma, se llevó a cabo la lixiviación-oxidación del residuo en una etapa. Teniendo en cuenta que el potencial normal de la semirreacción $2 Cr^{3+} + 7 H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^-$ vale -1,33 V, se empleó como agente de oxidación ácido de Caro, cuyo potencial normal de oxidación según la semirreacción $H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_5 + 2 H^+ + 2 e^-$ es -1,81 V. El ácido de Caro se preparó empleando peróxido de hidrógeno del 50 % y ácido sulfúrico del 98 %, con una relación molar H_2SO_4/H_2O_2 de 3:1. La composición química del ácido preparado fue 26 % H_2SO_5 , 58 % H_2SO_4 y 2 % H_2O_2 (% en peso).

3.1.1. Lixiviación-oxidación en una etapa

Se colocaron en suspensión 250 g de residuo M-1 en 800 mL de agua y se adicionaron 30 mL de

ácido sulfúrico concentrado, controlándose el pH durante el proceso. Transcurridos 30 min, el pH se estabilizó en 3,02, y con una temperatura de 55 °C. Esta temperatura se mantuvo hasta la finalización del ensayo. Seguidamente, se adicionaron 25 mL de ácido de Caro al 26 % y 150 g de muestra M-2, con el fin de neutralizar el ácido aportado por el agente oxidante. Se continuó adicionando ácido de Caro hasta situar el pH en un valor ligeramente inferior a 2 (1,84). Estabilizado el pH, se filtró la pulpa en vacío y se analizó la lejía obtenida, comprobándose la ausencia de Cr(VI) en la misma. Hay que resaltar que tras la adición de ácido de Caro se apreció un fuerte desprendimiento de cloro.

De lo observado se puede concluir que el procedimiento seguido no se puede utilizar para llevar a cabo simultáneamente la lixiviación y la oxidación del cromo, pese a que, en teoría, el potencial oxidante del ácido de Caro debe ser suficiente para ello. Por ello, se pasó a realizar de forma separada la lixiviación del residuo y la oxidación del Cr(III).

3.1.2. Lixiviación-oxidación en dos etapas

Inicialmente, se procedió a la lixiviación del residuo, lo que se llevó a cabo tal y como se indica en el apartado 3.1.1. En este caso el pH final se ajustó a 1,5 mediante la adición de ácido sulfúrico concentrado. Finalizado el proceso, se realizó la separación sólido-líquido por filtración a vacío, obteniéndose una lejía cuya composición se recoge en la tabla II.

A continuación, se procedió a oxidar el Cr(III) presente en esta lejía con ácido de Caro. Simultáneamente, se debe neutralizar tanto la acidez libre existente en la lejía como el ácido liberado en la reducción del ácido de Caro, para lo que se siguieron dos procedimientos:

- Neutralización con el residuo M-2.
- Neutralización con un álcali, tal como una disolución de NaOH.

3.1.2.1. Oxidación y neutralización con el residuo M-2

Se determinó inicialmente la cantidad estequiométrica de ácido de Caro necesaria para realizar la

TABLA. II.— Análisis químico de la lejía procedente del ataque ácido del residuo M-1 a pH 1,5

TABLE. II.— Chemical analysis of the leach solution obtained from the acid attack of the residue M-1 at pH 1,5

Elemento	Cr	Cu	Ni	Fe
Concentración, g/L	7,5	9,0	34,0	1,4

oxidación del Cr(III) contenido en la lejía; esta cantidad resultó ser, por litro de lejía, 96,75 mL de ácido de Caro al 28,7 % y densidad 1,73 g/mL .

Se aumentó el pH de la lejía hasta 2,8 mediante adición de NaOH, se situó la temperatura de la disolución en 55 °C y se añadió la cantidad correspondiente de ácido de Caro. A partir de este instante se incorporó residuo M-2 hasta alcanzar un pH de 3,5. Hay que indicar que, al adicionar el ácido de Caro, se produjo desprendimiento de cloro. Al alcanzar el pH indicado se formó una suspensión muy estable que no se pudo destruir por medio de floculantes, por lo que la separación de fases tuvo que realizarse por filtración a vacío, operación difícil de realizar, aun en caliente.

Analizada la lejía se constató que el cromo se encontraba como Cr(III), no habiéndose producido la oxidación a Cr(VI).

3.1.2.2. Oxidación y neutralización con NaOH

Se operó como en el caso anterior (apartado 3.1.2.1), pero neutralizando con una disolución de NaOH 4N; como era de esperar, la cantidad de agente neutralizante consumido fue elevada, consiguiéndose la oxidación del Cr(III) cuando el pH fue superior a 3,5.

Si la operación se realiza adicionando inicialmente el ácido de Caro y posteriormente neutralizando con NaOH, se produce la oxidación parcial del Cr(III) y la cristalización de sales sódicas, entre ellas alumbre de cromo.

Si el proceso se lleva a cabo adicionando simultáneamente los dos reactivos, ácido de Caro y disolución de NaOH, se produce inicialmente la precipitación del hidróxido de cromo(III), aumentando a continuación fuertemente la concentración de alcalinos en la disolución, hecho perjudicial cuando se pretende recuperar posteriormente el níquel por electrólisis.

Estos ensayos permiten concluir que es prácticamente imposible realizar la oxidación química del Cr(III) en medio ácido en las condiciones impuestas, por lo que se actuó directamente sobre el Cr(III).

3.2. Extracción del Cr(III)

A la vista de los ensayos realizados, se consideró conveniente llevar a cabo el estudio sobre una lejía semisintética preparada a partir de disoluciones agotadas procedentes de la obtención electrolítica de níquel, ya que la detoxificación de los residuos polimetálicos concluye con dicho proceso.

Con este fin se lixivió con electrólito agotado de níquel un residuo del tipo M-1 hasta un pH final de

1,5. Las fases se separaron por filtración a vacío y a continuación se adicionaron las cantidades necesarias de disoluciones de Cr(III), Cu(II) y Fe(III), como sulfatos. La lejía así preparada poseía 30,2 g/L de Cr(III), 12,7 g/L de Fe(III), 61,5 g/L de Ni(II) y 5,3 g/L de Cu(II), composición que corresponde a la que tendría una disolución procedente de la detoxificación de aguas de decapado o de tratamientos electrolíticos.

Como se ha indicado, el agente de extracción empleado fue el Primene 81R, debido a su polivalencia. La fase orgánica estaba constituida por 10 % v/v de Primene 81R, 10 % de isodecanol y queroseno.

En primer lugar se investigaron las condiciones de operación que permitieran, dentro de un diagrama de extracción clásico (extracción/lavado/reextracción), conseguir los mejores factores de separación. En segundo lugar se planteó la forma de comercializar el cromo recuperado y su separación del hierro.

3.2.1. Determinación de los factores de separación en la extracción

El método operatorio seguido fue el siguiente: Se pusieron en contacto, mediante agitación en embudos de separación, volúmenes conocidos de las fases orgánica y acuosa en diferentes relaciones volumétricas; se realizaron ensayos sin ajustar el pH final de equilibrio, así como ajustando dicho parámetro mediante la adición de disoluciones de ácido sulfúrico 2 N o de NaOH 2 N. Estabilizado el pH, en el caso de controlar dicho parámetro, o a los 10 min de agitación, cuando no se controló el pH, se separaron las fases, se midieron los volúmenes de las mismas y se determinó el pH y la concentración de cromo, hierro, cobre y níquel en la fase acuosa agotada.

A partir de los valores obtenidos se determinaron los coeficientes de distribución y los factores de separación del níquel y del cobre respecto del cromo.

3.2.1.1. Factor de separación Cr(III)/Ni(II)

En la figura 2 se representan los valores del factor de separación obtenidos frente a la relación volumétrica de fases cuando el pH final se ajustó al valor correspondiente, así como cuando no se actuó sobre el pH de equilibrio. Se aprecia que el factor de separación es elevado (> 100), cuando la relación de fases O/A es mayor a 5.

En la figura 3 se representa el factor de separación en función del pH de equilibrio, el cual depende de la relación de fases empleada; se observa que el factor de separación aumenta considerablemente al aumentar el pH en el intervalo considerado.

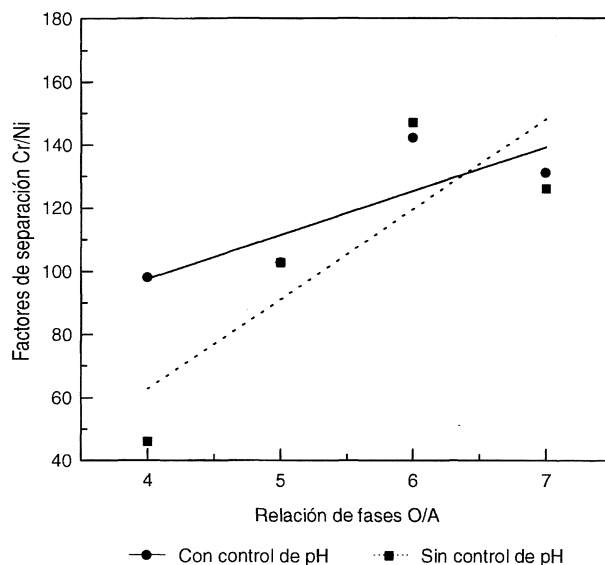


FIG. 2.— Efecto de la relación de fases sobre el factor de separación Cr/Ni.

FIG. 2.— Effect of phase ratio on the Cr/Ni separation ratio.

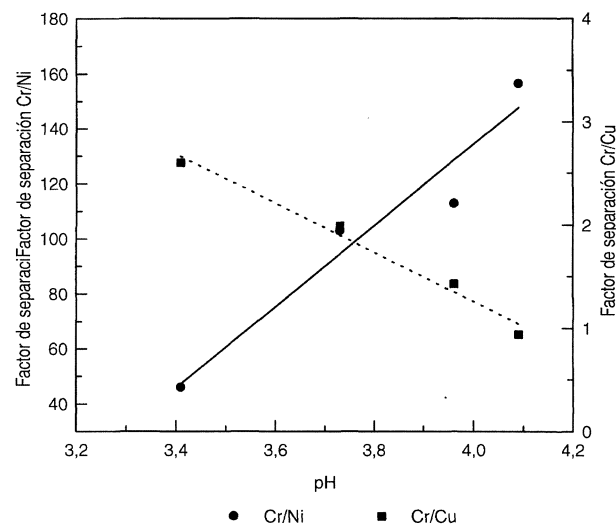


FIG. 3.— Efecto del pH sobre el factor de separación en extracción.

FIG. 3.— Effect of pH on the extraction process separation ratio.

Se ha encontrado que el factor de separación Cr(III)/Ni(II) (F), la relación de fases O/A (R) y el pH se pueden relacionar entre sí mediante la ecuación

$$F = -609,63 - 17,48 \cdot R + 213,37 \cdot \text{pH} \quad [1]$$

cuyo coeficiente de correlación es $r = 0,9982$.

El pH de equilibrio depende del pH inicial de la lejía y de la relación de fases O/A. En los ensayos realizados se encuentra que estas variables se pueden relacionar entre sí por la ecuación:

$$pH_{\text{final}} = pH_{\text{inicial}} + 0,456 \cdot R \quad [2]$$

Combinando las ecuaciones [1] y [2] se tiene:

$$F = -609,63 + 80,65 \cdot R + 213,37 \cdot pH_{\text{inicial}}$$

Esta ecuación es válida para el caso particular estudiado, aunque parece evidente que existe una relación lineal entre el factor de separación y la relación de fases cuando el pH de la lejía inicial permanece constante.

3.2.1.2. Factor de separación Cr(III)/Cu(II)

Los resultados obtenidos en este caso se muestran en las figuras 3 y 4. Se aprecia que los factores de separación determinados son siempre inferiores a 3, por lo que siguiendo este procedimiento no se puede llevar a cabo fácilmente la separación del cobre. De esta forma, será necesario realizar la separación primaria Cu/Cr mediante el empleo de algún agente extractante selectivo del cobre, tal como una α -hidroxioxima, antes de proceder a la separación Cr/Ni.

3.3. Lavado del extracto orgánico

La fase orgánica cargada se lavó con una disolución acuosa de ácido sulfúrico de pH comprendido entre 1,9 y 2,5. La relación de fases O/A osciló entre 10 y 20, y el tiempo de contacto entre fases fue de 5 min.

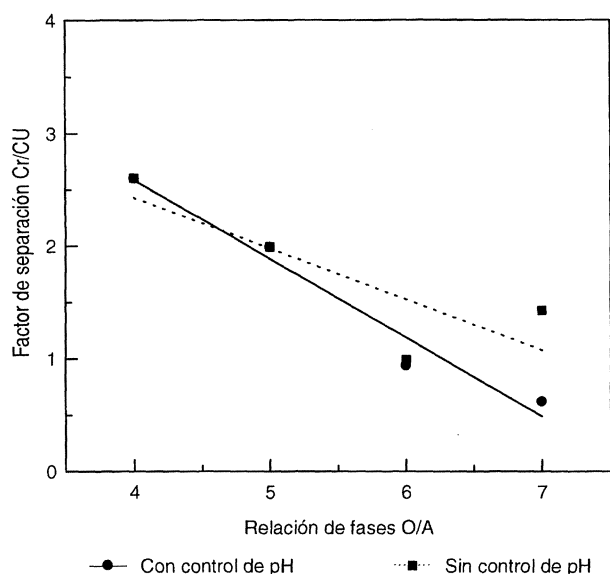


FIG. 4.— Efecto de de la relación de fases sobre el factor de separación Cr/Cu.

FIG. 4.— *Effect of phase ratio on the Cr/Cu separation ratio.*

Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 5 y 6. Se aprecia que el pH y la relación de fases O/A no influyen prácticamente sobre los factores de separación Cu(II)/Cr(III), Ni(II)/Cu(II) y Ni(II)/Cr(III) en la etapa de lavado. Así, el factor de separación Cu/Cr varía entre 6 y 8, el factor de separación Ni/Cr oscila entre 1 y 1,5, y el del Ni/Cu se sitúa entre 0,15 y 0,35.

3.4. Reextracción del cromo

Para reextraer los iones Cr(III) y Fe(III) se emplearon disoluciones acuosas de NaOH de diferentes concentraciones (0,5 N, 1 N, 1,5 N y 2 N). La fase orgánica cargada y lavada poseía 5,18 g/L de cromo, 1,91 g/L de hierro, 0,02 g/L de níquel, y estaba exenta de cobre.

Se pusieron en contacto mediante agitación volúmenes conocidos de las fases orgánica y acuosa; para evitar la formación de *cruds*, el agitador se situó siempre en la fase orgánica (3 y 4). Finalizado el proceso de reextracción se separaron las fases, se determinó el pH de la fase acuosa y se apreció cualitativamente si se había producido reextracción total mediante observación del color de la fase orgánica.

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla III; se aprecia que para que exista reextracción total es necesario que el pH del reextracto acuoso sea superior a 10.

3.5. Producto obtenido

En el caso de que la lejía de partida no contenga hierro, se obtendrá como producto un compuesto de

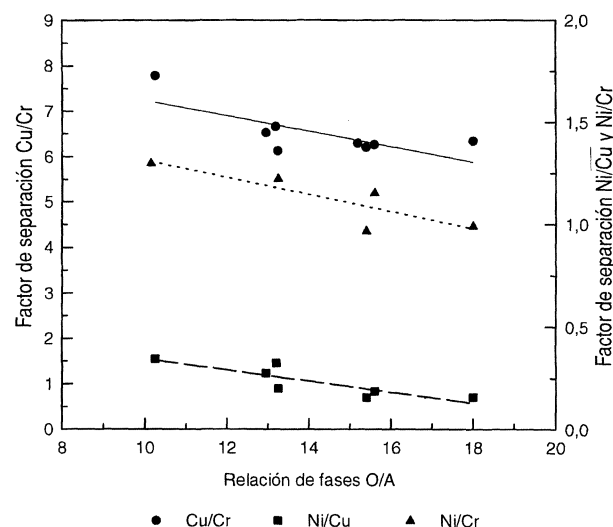


FIG. 5.— Efecto de la relación de fases sobre el factor de separación en el lavado.

FIG. 5.— *Effect of phase ratio on the washing process separation ratio.*

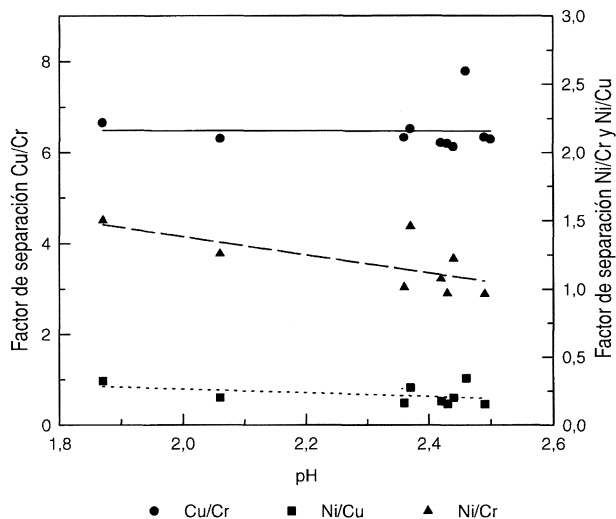


FIG. 6.— Efecto del pH sobre el factor de separación en el lavado.

FIG. 6.— Effect of pH on the washing process separation ratio.

cromo que se puede ofertar al mercado como sulfato de cromo(III) o como cromato o dicromato, después de oxidar el Cr(III) a Cr(VI) por vía húmeda.

Cuando la lejía contiene hierro, como en el caso estudiado, se recuperan conjuntamente el hierro y el cromo. En este caso, el producto ofertado puede ser un residuo de Cr(III)-Fe(III) del tipo de una cromita, o bien, después de oxidar el Cr(III) por vía húmeda, obtener óxido de hierro(III) y cromato o dicromato.

La oferta de un residuo Cr-Fe de alta pureza puede ser interesante, ya sea para preparar un ferrocromo, como para obtener cromato por vía térmica.

TABLA. III.— Ensayos de reextracción realizados sobre un extracto orgánico cargado con cobre y hierro

TABLE. III.— Reextraction tests over a loaded organic phase with copper and iron

Fase orgánica	Fase acuosa			Observaciones
	Inicial		Final	
Volumen, mL	Vol., mL	[NaOH], N	pH	
125	25	0,5	6,13	No hay reextracción total
125	50	1,0	6,47	No hay reextracción total
125	25	1,0	7,28	No hay reextracción total
125	50	1,0	7,43	No hay reextracción total
125	25	2,0	7,90	No hay reextracción total
*	30	2,0	13,61	Hay reextracción total
125	50	1,5	10,70	Hay reextracción total
125	50	2,0	13,56	Hay reextracción total
50	50	1,0	13,59	Hay reextracción total

* En este ensayo, la adición de sosa se realizó en dos etapas, no obteniéndose reextracción total en la primera.

Otra posibilidad consiste en oxidar el residuo por vía química en suspensión, lo que conduce a la obtención de un posible pigmento de hierro y a una disolución de cromato. La separación del cromo y del hierro siguiendo esta vía se debe realizar en medio alcalino, con el fin de evitar la solubilización del hierro. En estas condiciones, el posible pigmento de hierro quedaría devaluado por la presencia de cromato soluble, dada la dificultad que presenta su lavado. Como agente oxidante se puede emplear peróxido de hidrógeno industrial, con los problemas de coste y rendimiento que su uso conlleva.

Para comprobar la posible sustitución del NaOH por NH₄OH como agente de reextracción, así como para estudiar la oxidación del residuo Cr-Fe con peróxido de hidrógeno, se realizaron diversos ensayos, uno de los cuales se presenta a continuación.

3.6. Ejemplo de ensayo industrial

Se realizó un ciclo completo extracción-lavado-reextracción empleándose como fase acuosa de partida una lejía semisintética cuya composición se recoge en la tabla IV. Como agente de extracción se empleó una disolución de Primene 81R regenerada.

La relación de fases O/A en la extracción fue 3,5, con el fin de minimizar la extracción del níquel. El pH del extracto acuoso se ajustó a 3,5 mediante adición posterior de disolución regenerada de Primene 81R.

El lavado de la fase orgánica cargada se realizó con una disolución acuosa de ácido sulfúrico de pH 1,4, y con una relación de fases O/A igual a 10.

En la etapa de reextracción se empleó una disolución de hidróxido amónico 2 N como agente de

TABLA. IV.— Resultados obtenidos en la etapa de extracción sobre la lejía semisintética

TABLE. IV.— Results obtained in the extraction stage with the semisynthetic leach

Producto	Volumen, mL	Concentración, g/L					
		Cr	Fe	Ni	Cu	pH	H ₂ O
Lejía semisintética	600	31,2	10,7	61,2	7,2	0,9	–
Fase orgánica	2.400	–	–	–	–	–	–
Lejía agotada	520	2,9	0,0	62,5	1,7	3,7	–
Fase orgánica cargada	2.475	6,9	2,6	1,7	1,4	–	–

reextracción, y la relación de fases O/A fue 3. Completada la reextracción se separaron las fases y se filtró la fase acuosa, lavando el precipitado con disolución de hidróxido amónico 1 N. La fase orgánica recogida en la filtración y lavado del precipitado se incorporó al resto de la fase orgánica.

Los volúmenes de las diferentes fases recogidas se midieron y, si eran terminales, se analizaron.

El precipitado recuperado en la reextracción se pesó y se dividió en dos fracciones. En una de ellas se determinó la humedad, el cromo y el hierro. La otra porción se suspendió en una disolución de NaOH 1 N manteniendo el pH entre 8 y 9, y se oxidó con peróxido de hidrógeno; la suspensión resultante se filtró y se analizaron las fases sólida y líquida.

En la tabla IV se muestran los resultados obtenidos en la etapa de extracción. Se aprecia que en la fase orgánica se recupera todo el hierro, el 91 % Cr y el 10 % Ni contenidos en la lejía de partida. El cobre se distribuye entre ambas fases, siendo la relación entre las concentraciones de cobre en la fase orgánica y en la fase acuosa igual a 4; es decir, mientras que la separación del par Cr-Fe del níquel es aceptable, no sucede lo mismo con el cobre.

Los valores obtenidos en la etapa de lavado se recogen en la tabla V. Se observa que todo el cobre y el níquel presentes en la fase orgánica pasan a las aguas de lavado en las condiciones de operación dadas; en la fase orgánica permanece prácticamente todo el hierro y aproximadamente el 70 % Cr.

Aunque se ha conseguido separar el cobre del cromo en la fase orgánica, el cromo acompaña al cobre en todas las disoluciones. Por ello, parecería conveniente llevar a cabo su recuperación previamente a la separación Cr-Ni, para lo que se podría utilizar un sistema de extracción basado en el empleo de cualquier α -hidroxioxima, como las de la serie LIX.

Con el sistema de extracción-lavado indicado se consigue recuperar el 63 % Cr y el 100 % Fe en la

TABLA. V.— Resultados obtenidos en la etapa de lavado sobre la fase orgánica cargada

TABLE. V.— Results obtained in the washing stage with the loaded organic phase

Lavado	Volumen, mL	Concentración, g/L				
		Cr	Fe	Ni	Cu	pH
Fase orgánica cargada	2.475	6,9	2,6	1,7	1,4	–
Lejía de lavado	240	–	–	–	–	1,3
Aguas de lavado	310	17,4	0,5	13,6	10,9	1,5
Fase orgánica lavada	2.400	4,9	2,6	0,0	0,0	–

fase orgánica. Por el contrario, obliga a recircular el agua de lavado a la etapa de lixiviación o a la de extracción, o bien a instalar un segundo sistema de extracción similar al anterior con el fin de conseguir la separación total Cr-Ni.

En la tabla VI se recogen los resultados alcanzados en la etapa de reextracción. Se comprueba que es posible recuperar tanto el cromo como el hierro presentes en la fase orgánica en forma de un precipitado de hidróxidos. Este precipitado es altamente absorbente, como se puede ver por la humedad retenida, lo que dificulta su posterior tratamiento.

La separación Cr-Fe se puede realizar oxidando el cromo con peróxido de hidrógeno. En la tabla VII se muestran los resultados obtenidos en este proceso. Se aprecia que el residuo de hierro se encuentra impurificado por cromo, debido a la elevada cantidad de agua retenida. Por otra parte, el rendimiento alcanzado en la oxidación con peróxido de hidrógeno es bajo (inferior al 40 %), por lo que el proceso resultaría excesivamente costoso. A la vista de estos resultados parece que lo más conveniente sería encontrar mercado para el producto mixto, bien para las acerías bien para la fabricación de dicromato por vía térmica.

TABLA. VI.— Resultados obtenidos en la etapa de reextracción de la fase orgánica cargada y lavada

TABLE. VI.— Results obtained in the stripping stage with the loaded and washed organic phase

Reextracción	Volumen o peso, mL o g	Concentración, g/L ó %				
		Cr	Fe	Ni	Cu	H ₂ O
Fase orgánica lavada	2.400 mL	4,9	2,6	0,0	0,0	–
Fase orgánica agotada	2.400 mL	–	–	–	–	–
Lejía alcalina	570 mL	–	–	0,09	0,06	–
Precipitado	286 g	20,8	11,1	0,0	0,0	80,3

TABLA. VII.— Resultados obtenidos en la etapa de oxidación del precipitado de Cr-Fe

TABLE. VII.— Results obtained in the oxidation stage of the Cr-Fe precipitate

Oxidación	Volumen o peso, mL o g	Concentración, g/L ó %		
		Cr	Fe	H ₂ O
Precipitado húmedo	200 g	20,8*	11,1*	80,3
Agua	500 mL	—	—	100
H ₂ O ₂ al 50 %	27,5 mL	—	—	50
Residuo férrico	68,5 g	14,4*	25,2*	74,6
Lejía de cromato	711 mL	8,0	0,0	—

* Concentración referida al sólido seco.

4. CONCLUSIONES

Se ha ensayado el empleo del Primene 81 R para recuperar el cromo presente en residuos sólidos que poseen elevados contenidos de níquel, hierro y cobre. Ante la conveniencia de realizar el proceso de extracción sobre el Cr(VI), se llevó a cabo inicialmente la lixiviación del residuo y la oxidación del Cr(III). Estos procesos se realizaron tanto conjuntamente (en una sola etapa), como separadamente (en dos etapas). Como agente de lixiviación se empleó ácido sulfúrico, y como agente oxidante se empleó ácido de Caro. Se comprobó que en las condiciones de operación ensayadas no era posible oxidar el Cr(III), por lo que se pasó a actuar directamente sobre el Cr(III) lixiviado. Se estudiaron las condiciones de operación para conseguir los mejores resultados en el esquema clásico de extracción (extracción/lavado/reextracción). En la etapa de extracción se observó que todo el Fe(III) se extraía

conjuntamente con el Cr(III), que el factor de separación Cr(III)/Ni(II) era elevado (> 100), y que el factor de separación Cr(III)/Cu(II) era inferior a 3.

El lavado de la fase orgánica se realizó con una disolución acuosa de ácido sulfúrico de pH 1,9-2,5. Se encontró que todo el cobre y el níquel, así como una porción importante de cromo, pasan a la disolución de lavado, mientras que en la fase orgánica permanece todo el hierro y la mayor parte del cromo.

La reextracción del Cr(III) y del Fe(III) se llevó a cabo con disoluciones acuosas de NaOH; se encontró que para que la reextracción fuera total, el pH final de equilibrio debe ser superior a 10.

Siguiendo este proceso se consigue recuperar el 63 % Cr y el 100 % Fe. En las aguas de lavado se encuentra el 28 % Cr inicial así como todo el níquel y el cobre lixiviados, por lo que sería conveniente llevar a cabo su tratamiento al objeto de recuperar dichos elementos.

El cromo y el hierro se recuperan conjuntamente como un precipitado mixto de hidróxidos. La separación de estos dos elementos mediante oxidación del cromo con H₂O₂ es inviable, ya que el residuo de hierro obtenido se encuentra impurificado con cromo, y el rendimiento de la oxidación es bajo. De esta forma sería conveniente comercializar directamente el producto mixto.

REFERENCIAS

- (1) DE JUAN, D., MESEGUER, V. y LOZANO, L.J. *Rev. Metal. Madrid* 34 (2), 1998:
- (2) DE JUAN, D., MESEGUER, V. y LOZANO, L.J. *Rev. Metal. Madrid* (Pendiente publicación).
- (3) DE JUAN, D., DE JUAN, J. LOZANO, L.J. *Rev. Metal. Madrid* 28 (2), 1992: 98-111.
- (4) PERALES, A. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Murcia, 1993.