



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 117 935**

⑫ Número de solicitud: 9501806

⑤① Int. Cl.⁶: C02F 1/26
C02F 1/62

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫② Fecha de presentación: **18.09.95**

⑫③ Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.98**

⑫③ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.08.98

⑦① Solicitante/s: **Universidad de Murcia**
Avda. Teniente Flomesta, s/n
Edif. Convalecencia, 3ª planta
30003 Murcia, ES

⑦② Inventor/es: **Juan García, Diego y**
Meseguer Zapata, Victor Francisco

⑦④ Agente: **Ungría López, Javier**

⑤④ Título: **Método para la eliminación de cromo de efluentes líquidos y su recuperación.**

⑤⑦ Resumen:

Método para la eliminación de cromo de efluentes líquidos y su recuperación.

Comprende tratar el efluente con un agente extraccante, Primene 81R, en una disolución orgánica (disolvente queroseno o petróleo).

La disolución acuosa queda libre de cromo y es posible su vertido tras la corrección del pH, si fuese necesario.

El cromo se reextrae de la fase orgánica mediante una disolución alcalina, produciéndose una fase orgánica regenerada y una suspensión acuosa de hidróxido de cromo (III).

La fase orgánica regenerada se recircula a cabeza de proceso.

De la suspensión acuosa se obtienen por filtración un lodo de hidróxido de cromo (III).

Aplicación medioambiental en el ámbito de la depuración de efluentes industriales contaminados con cromo.

ES 2 117 935 A1

DESCRIPCION

Método para la eliminación de cromo de efluentes líquidos y su recuperación.

Campo técnico de la invención

La presente invención se encuadra dentro del campo técnico de la depuración de efluentes industriales y en particular propone un método para la eliminación del cromo de dichos efluentes.

Estado de la técnica anterior a la invención

De todos es conocida la nocividad de los cromatos y las sales de cromo y las normas restrictivas que existen sobre la presencia de cromo en los efluentes líquidos.

La legislación, cada vez más severa, que se está imponiendo a nivel mundial sobre los compuestos de cromo se debe entender, en el caso del cromo (III), como una medida preventiva de las autoridades, no así en el caso del cromo (VI), dado el efecto que éste último presenta sobre los seres vivos.

Estos criterios de severidad han tenido como consecuencia que, desde la década de los setenta, se intensifique la búsqueda de métodos para efectuar la eliminación y/o recuperación del cromo contenido en los efluentes de las industrias que utilizan sus sales, tales como la de curtidos o la galvanotecnia.

Un método común de realizar esta eliminación es la precipitación hidrolítica del cromo (III) de los efluentes (Harenger C. y otros: Recuperación de cromo) (Schubert R.: Estudios sobre la disminución de cromo en aguas residuales de tenería) (Hauck R.A.: Métodos de recuperación de cromo y reutilización a partir de licores usados) (De Lora F. y Miró J.: Técnicas de defensa del medio ambiente, Ed. Labor. Madrid. 1973).

Está claro para cualquier experto en la materia que el carácter coloidal de los precipitados de hidróxido de cromo (III) conduce a que este sistema, aunque popular, no sea efectivo a la hora de obtener productos de cromo puros a través de la recuperación.

Para conseguir este propósito se han intentado muy diversos métodos y técnicas, tales como:

Adsorción sobre resinas intercambiadoras de iones, tales como los descritos por:

Nalco Chemical (Anónimo: Chem. Eng. 23, 124 (1970),

Calventus (Calventus F. y Alcaraz R.: Contaminación en la Industria del curtido. Especial referencia al problema del cromo. I Master en Tecnología Ambiental. I.M.T. (1992)).

Pilipenko (Pilipenko A.T. y otros: Concentration of Fe (III), Cr (III), and Al (III) on KU-23 cation exchange resin. Industrial Laboratory 54, 10 (1989), 1093-1095),

Petruzzelli (Petruzzelli D. y otros: Exhaustion-regeneration behaviour of carboxylic resins the Cr (III)/Al (III)/Fe (III) system-Reactive polymers, 182 (1992), 95-105)

Pansini (Pansini M. y otros.: Chromium removal from water by ion exchange using

zeolite. Proceedings of the Twelfth Int. Symp. on Desalination and water re-use. Malta. Abril (1991).

5 Adsorción sobre carbón activo, tales como los descritos por:

10 *Leskiewicz* (Leskiewicz C.G. y otros.: Removal of the hexavalent chromium and trichloroethylene from groundwater. Proceedings of the 1990 Specialty Conference. Arlington (USA) Julio 1990).

15 *Srinivasan* (Srinivasan K. y otros.: Studies on chromium removal by rice husk carbon. Indian journal of Environmental Health, 30, 4 (1988), 376-387).

20 *Sang* (Sang E.L. y otros.: Treatment of Cr (VI)-containing wastewater by addition of powdered activated carbon to the activated sludge process. Water Research 23 (1989) 6772).

25 Extracción con membranas líquidas, tales como los descritos por:

30 *Urtiaga* (Urtiaga A.M. y otros.: Aplicación de la tecnología de membranas líquidas a la recuperación de efluentes tóxicos. Tecnología del agua. 10 (1990) 17-20).

35 *Molinari* (Molinari R. y otros.: Stability and effect of diluents in supported liquid membrane for Cr (III) and Cr (VI) and Cd (II) recovery. Separation Science and Technology 24, 12-13 (1989) 1015-1023).

40 Además de estas técnicas, la extracción mediante disolventes orgánicos ofrece una posibilidad muy interesante para eliminar el cromo de los efluentes, ya que permite unir la eliminación del cromo de la disolución a la facilidad con que se puede obtener en forma de sal de alta pureza.

45 El cromo, como otros metales de transición, es capaz de actuar con diversos grados de oxidación, fundamentalmente en los estados (II), (III) y (VI), aunque en el estado (II) es fuertemente reductor y por tanto poco estable. Por esta razón los compuestos de cromo utilizados normalmente corresponden a compuestos con las valencias (III) o (VI), que son las más estables (Cotton F.A. y Wilkinson G. Advanced Chemistry 3ª Edición, 1972).

50 En su estado hexavalente el cromo se presenta como anión, mono o dímero, siendo extraíble por varios agentes de extracción (del tipo neutro o aniónico), mientras que en estado trivalente se encuentra como complejo o como catión hidratado, por lo que su extracción es más lenta y difícil que en el caso de los cromatos.

60 En general, puede decirse que, aunque se han descrito métodos y procesos para realizar su extracción con diversos reactivos (Ritcey G.M. y Ashbrook A.W.: Solvent Extraction, tomo II, Elsevier, 1970) (Sekine T. y Hasegawa Y.: Solvent Extraction Chemistry. Decker, 1977), el uso de esta técnica se encuentra limitado a unos pocos casos.

Tanto la velocidad como los coeficientes de extracción son muy distintos según se trate de realizar la extracción del cromo en el estado (III) o en el (VI), siendo mayor, generalmente, ambos parámetros en el caso de encontrarse en la valencia (VI).

Mediante los reactivos de carácter ácido se puede extraer el cromo (III), aunque con una velocidad lenta, mientras que el cromo (VI) no se puede extraer. Mediante los reactivos extractantes de carácter neutro, tales como el TOPO (óxido de trioctilfosfina), TBP (fosfato de tributilo) o MIBK (metil isobutil cetona) se ha podido extraer el cromo (VI) en diversos medios ácidos (Boswell C.R. y Brooks R.R.: *Mikrochim-Ichnoanal. Acta* (1966) 75), (Goto H. y Kakita Y.: *Nippon Kagaku Zashi*, 79 (1958) 1520), (Tuck D.G. y Walters R.M.: *J. Chem. Soc.* (1963) 1111), (Cuer, J.P., Stuckens W y Texier N.: *The techniques of solvent extraction applied to the treatment of Industrial effluents*. Uguine Kuhlman. París. Francia), (Arend K.H. y Specker H.: *Z. Anorg. Allgem.Chem.* 333 (1964) 18), (Mann C.K. y White J.C.: *Anal Chem.* 30 (1958) 989-992). En cambio para conseguir la extracción del cromo (III) mediante estos reactivos es preciso recurrir a la formación de compuestos complejos, por ejemplo, recurriendo a realizar la extracción en medio sulfocianuro (Sukmanovukaya A.I. y Solovov E.A.: *Zh. Anal.Khim.* 25 (1970) 1563).

Los reactivos de carácter básico, tales como las aminas, permiten extraer el cromo (VI) en diversos medios ácidos (Deptula C.: *Rocz.Chem.* 41 (1967) 3), (Deptula C.: *J. Inorg.Nucl. Chem* 30 (1968) 1309-1316), (Adam T. y Pribil R.: *Talanta* 18 (1971) 91), (Selmer-Olsen A.R.: *Acta Chem. Scand.* 20 (1966) 1621), (Shu-Chiou Y., Shiang-Sheng M. y Chia Yung C.: *Isec'80*, vol 3, Lieja (1980)). En medio sulfato la capacidad para extraer el cromo (III) es decreciente según la serie:

amina primaria > amina secundaria < amina terciaria

(Ishimori T. y otros.: *Inst. Ener. Atom. Jappan Report JAERI-1062* (1964)). También se ha estudiado la extracción del cromo (III) con la amina Primene JMT en medio sulfato, encontrando que se presenta una velocidad de extracción lenta, siendo preciso el envejecimiento previo de la amina; dada la baja velocidad de extracción se necesitan tiempos de contacto de hasta treinta minutos. Por otra parte la reextracción es preciso realizarla en medios fuertemente ácidos y también con largos tiempos de contacto (Flett D.S. y West D.W.: *AIME Annual Meeting*, Washington (1969)).

La extracción del cromo (VI) por el TBP solo es posible en medios fuertemente ácidos, siendo pequeña o casi nula en medios neutro o básico.

En resumen puede decirse que la separación del cromo por extracción con disolventes orgánicos se realiza preferentemente sobre disoluciones en las cuales el metal se encuentra al estado de cromo (VI) y especialmente con una amina o con un agente neutro, tal como el TBP.

Por tanto si se trata de recuperar el cromo de disoluciones en las que se encuentra como cromo (III) se puede esperar que se presentan dificultades.

Parece lógico pensar en realizar primero la oxidación del cromo (III) a cromo (VI) y proceder posteriormente a su separación y recuperación.

Desafortunadamente, deducido de los correspondientes diagramas de Pourbaix (Burriel F. y otros: *Química Analítica Cualitativa*. Paraninfo, Madrid (1982)) esta oxidación solo es posible realizarla a pH próximo a 7 o superior utilizando oxidantes de tipo medio, tales como el peróxido de hidrógeno o el hipoclorito, o bien mediante oxidantes muy enérgicos, tal como el ácido de Caro, a pH ligeramente ácido, superior a 3 (Solvay Interox S.A.: *Caro's acid Laboratory Procedure for Hydrometallurgy*).

Para poder utilizar el primer sistema es preciso subir el pH, neutralizando con un agente neutralizante como la lechada de cal o la sosa, y después bajarlo, mediante la adición de un ácido, tal como el sulfúrico, para realizar la extracción. Esta operación conlleva un doble gasto, además de los propios de las operaciones de oxidación y extracción, como son los correspondientes al consumo de los dos agentes, uno neutralizante y el otro acidificante; por otra parte, en la operación de extracción se genera un efluente fuertemente ácido.

En el caso de utilizar el segundo sistema, al realizar la oxidación es preciso adicionar un agente alcalinizante, tal como la sosa, para mantener el pH dentro del rango de operación, dado el alto contenido en ácido libre del ácido de Caro. Una vez realizada la oxidación es necesario aumentar la acidez de la disolución para poder efectuar la extracción, generándose, como en el caso anterior, un efluente libre de cromo pero con una alta acidez libre.

Descripción detallada de la invención

La presente invención, tal y como se indica en su enunciado se refiere a un método para la eliminación de cromo de un efluente y a su recuperación.

En el método de la presente invención, los efluentes, previamente acondicionados, se introducen en el equipo de extracción donde se equilibran con una disolución de la amina primaria PRIMENE 81R (Primene 81R es una amina primaria sobre carbono cuaternario de fórmula $R-NH_2$, siendo R una mezcla de radicales hidrocarbonados de C_{12} a C_{18} con nombre registrado por Rohm & Haas) en un disolvente no polar e inmiscible con el agua hasta que el pH de la disolución acuosa alcance un valor mínimo de 5-6.

Se separan las dos fases y tras el lavado de la fase orgánica, si fuera preciso evitar el paso de productos o compuestos presentes en la etapa de extracción a la etapa de reextracción o regeneración del agente extractante, se procede a realizar ésta mediante tratamiento con una disolución de un agente alcalino, sosa o potasa cáustica o disolución de amoníaco.

La fase acuosa de la etapa de extracción es el efluente del proceso libre de cromo y con un pH del orden de 6.

Una vez realizada la operación de regeneración de la fase orgánica se procede a separar las fases, enviando la fase orgánica a una nueva etapa de extracción, mientras que la fase acuosa se filtra, obteniéndose una lejía cáustica débil y un preci-

pitado de hidróxido de cromo (III).

En la lejía cáustica débil se puede recuperar el agente cáustico por recaustificación con lechada de cal.

El precipitado de hidróxido de cromo (III) se trata de modo conveniente con el fin de conseguir una sal de cromo (III) o (VI).

De esta forma se obtiene a partir del influente pretratado los siguientes productos:

- efluente libre de cromo y a un pH del orden de 6;
- yeso, que es posible comercializar;
- producto de cromo, sal de cromo (III) o cromato, de alta calidad.

El efluente recibe un tratamiento para acondicionarlo, que depende de sus características y composición. Entre otras etapas, esta labor de preparación deberá tener una etapa de reducción del posible cromo (VI) en el caso de que existiera.

Una vez acondicionado el influente se pasa a la etapa de extracción del cromo (III) mediante el contacto con una fase orgánica compuesta por una mezcla de Primene 81R, isodecanol y queroseno (preferentemente con 10 % de Primene, 10 % de isodecanol y el resto queroseno).

El proceso se realiza en un depósito mezclador, controlando el pH de la fase acuosa hasta que éste alcance un valor comprendido entre 5-6, lo que se consigue por sucesivas adiciones de fase orgánica.

Para un contenido en cromo (III) de unos 30 g/l será necesaria la adición de 5-6 partes de disolución orgánica por unidad de disolución acuosa.

La temperatura a que se realiza el proceso está comprendida entre la de congelación y la de ebullición de las respectivas disoluciones, aunque se recomienda realizarla a temperaturas próximas a los 20°C.

Conseguido que el pH de la fase acuosa presente un valor comprendido entre 5 y 6 (preferentemente de 6), se envía la mezcla a un depósito separador en donde se produce la segregación de las fases, obteniéndose una fase orgánica cargada y una fase acuosa agotada (que es el efluente del proceso).

La fase acuosa se envía a vertido, tras proceder a su corrección si fuera necesario.

La fase orgánica cargada se envía a la etapa de lavado. La intensidad de éste será función de los elementos interferentes que pudieran existir en la disolución. El lavado se realiza con una disolución de ácido sulfúrico a pH 1.5 a 3 (tanto menor cuanto mayor intensidad de lavado). La relación fase orgánica/fase acuosa en esta etapa es de 10 a 1 como mínimo. La temperatura de trabajo está comprendida entre las de congelación y ebullición de ambas disoluciones, aunque se recomienda trabajar a temperatura próxima a 20°C. El tiempo de contacto mecánico entre las dos fases oscila entre 1 y 5 min.

Realizada la operación de lavado la mezcla de fases se envía a un depósito separador, con el fin de proceder a la segregación de fases, obteniéndose una fase orgánica lavada y unas aguas de lavado ácidas.

Las aguas de lavado ácidas se envían a cabeza del proceso de extracción.

La fase orgánica lavada se envía a la etapa de regeneración. En esta etapa se procede a la rege-

neración de la fase orgánica y a la precipitación conjunta del hidróxido de cromo (III), que pasa a la fase acuosa. Este proceso se efectúa mediante el tratamiento de la fase orgánica con una disolución de acuosa alcalina a temperaturas comprendidas entre los puntos de congelación y de ebullición de las fases, y preferentemente a unos 20°C.

La disolución acuosa alcalina puede estar seleccionada entre una disolución de sosa cáustica con una concentración comprendida entre 4 y 160 g/l (preferentemente entre 40 y 80 g/l), una disolución de potasa cáustica con una concentración comprendida entre 4 y 160 g/l (preferentemente entre 40 y 60 g/l) o una disolución de hidróxido amónico con una concentración comprendida entre 2 y 80 g/l de amoníaco libre (preferentemente entre 25 y 40 g/l).

La relación de fases en esta etapa está comprendida entre 2,5 y 3 partes de fase orgánica por 1 de fase acuosa.

El tiempo de contacto de las fases ha de ser el suficiente para permitir que la fase orgánica quede regenerada, estando comprendido entre 2-3 min.

Una vez terminada la operación de regeneración, lo que se comprueba por la perfecta claridad y transparencia de la disolución, se procede a la separación de ambas fases en un depósito de separación, obteniéndose una fase orgánica agotada y una suspensión alcalina de hidróxido de cromo.

La fase orgánica agotada se envía a la cabeza del proceso de extracción para ser utilizada nuevamente.

La suspensión alcalina de hidróxido de cromo (III) se filtra, obteniéndose un lodo de hidróxido de cromo y una lejía alcalina de sulfato amónico.

La lejía alcalina de sulfato de amonio se trata con lechada de cal con el fin de eliminar el amoníaco, que se recoge en una torre de absorción regenerando la disolución alcalina necesaria para proceder a la reextracción del cromo (III) de la fase orgánica. La suspensión de sulfato cálcico formada se filtra obteniéndose yeso, que se comercializa o se envía a vertedero y agua, que tras la corrección oportuna se vierte o se introduce en el proceso de lavado.

El lodo de hidróxido de cromo (III) se suspende en agua y se procede a su transformación en una sal con posible aplicación comercial. Esto se puede realizar de dos maneras, o bien tratándolo con un ácido para obtener la correspondiente sal de cromo (III) o bien haciéndolo reaccionar con potasa cáustica y peróxido de hidrógeno con el fin de transformarlo en el correspondiente cromato. En ambos casos, con el fin de recuperar la posible fase orgánica arrastrada por el lodo, una vez alcanzada la disolución de éste, se envía a un separador antes de proceder a la cristalización de la sal.

Breve descripción de la figura

El proceso de la invención, tal y como se ha descrito, se representa en el esquema de la Figura, en donde:

- A etapa de acondicionamiento
- B reactor de extracción
- C separador de fases en extracción

- D reactor de lavado
- E separador de fases en lavado
- F reactor de la etapa de regeneración
- G separador primario en la etapa de regeneración
- H separador secundario (filtro) de la etapa de regeneración
- I reactor para la eliminación del amoníaco
- J absorbedor de amoníaco
- K separador (filtro) en la etapa de recuperación de amoníaco
- L reactor para la recuperación del cromo
- M separador en la etapa de recuperación del cromo
- N evaporador-cristalizador para la obtención de la sal de cromo
- 1 influente a tratar
- 2 fase orgánica (Primene 81R 10 %, isodecanol 10 % resto queroseno)
- 3 agua acidificada a pH entre 1,5 y 4
- 4 lejía amoniacal (2-4 N en amoníaco)
- 5 lechada de cal
- 6 efluente depurado a corregir para su vertido
- 7 aguas de lavado a retratar en cabeza de extracción
- 8 lejía amoniacal recuperada
- 9 precipitado de hidróxido de cromo
- 10 producto de cromo (sal de cromo (III) o cromato) a ventas
- 11 yeso a vertido o venta
- 12 aguas a recircular

Modos de realización de la invención

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes Ejemplos no limitativos de su alcance.

Ejemplo 1

Se toman 25 ml de disolución de cromo (III) a pH 0,9, con un contenido en cromo de 29 g/l.

Se equilibran por contacto mediante agitación mecánica con 125 ml de una fase orgánica compuesta por 10 % de Primene 81R, 10 % de isodecanol y el resto queroseno.

Se separan las dos fases, obteniendo:

- fase acuosa con pH 5,5 y un contenido en cromo (III) inferior a 0,05 g/l.
- fase orgánica, con un contenido en cromo de 5,82 g/l.

Este ensayo se ha repetido tantas veces como ha sido necesario para realizar los siguientes.

Ejemplo 2

Se toman 75 ml de la fase orgánica cargada de cromo (con un contenido en cromo de 5,82 g/l) y se tratan, con agitación mecánica, con 25 ml de una disolución de sosa cáustica con 80 g/l.

Después del equilibrado se separan dos fases:

- suspensión acuosa de hidróxido de cromo
- fase orgánica perfectamente limpia y transparente.

La suspensión acuosa de hidróxido de cromo se filtra al vacío, obteniéndose:

- disolución acuosa a pH 9,8
- lodo de hidróxido de cromo

El lodo de hidróxido de cromo se lavó, secó y analizó. El peso obtenido fue de 1,0048 g y el análisis proporcionó un contenido en cromo del 43,39 %.

Ejemplo 3

Se opera como en el ejemplo 2 sustituyendo la disolución de hidróxido sódico por 50 ml de una disolución de hidróxido potásico con 56 g/l.

Se obtuvo un peso de precipitado seco de 0,9872 g con un contenido en cromo del 45,07 %.

Ejemplo 4

Se opera como en el ejemplo 2 sustituyendo la disolución de hidróxido sódico por 50 ml de una disolución de hidróxido amónico (90 ml de disolución de amoníaco d = 0,91 a 1 l).

Se obtuvo un peso de sólido seco de 0,9872 g, con un contenido en cromo del 44,16 %.

Ejemplo 5

Se opera como en el ensayo 2 sustituyendo la fase acuosa por 50 ml de disolución de hidróxido sódico con 40 g/l.

El precipitado obtenido se lavó y se suspendió en 30 ml de una disolución de sosa, con 25 g/l de concentración, añadiendo a continuación 2,2 ml de peróxido de hidrógeno al 50 % y mezclando mediante agitación mecánica. Una vez disuelto el precipitado se valoró el contenido en cromo de la disolución, encontrando 13,5 g/l.

Ejemplo 6

Se opera igual que en el ejemplo 4, diferenciándose en que al final el precipitado de hidróxido de cromo se disuelve con 40 ml de ácido sulfúrico 1,0 N. Una vez terminada la disolución del precipitado se analizó la disolución encontrando un contenido en cromo de 10,9 g/l.

Ejemplo 7

Se opera como en el ejemplo 1 utilizando como fase orgánica la disolución regenerada en los ensayos anteriores.

Realizado el equilibrado se procedió a la separación de fases y a su análisis, encontrando:

- fase acuosa pH = 5,75
Cr = < 0,05 g/l
- fase orgánica Cr = 5,85 g/l

Las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de realizarse a cualquier temperatura, sin más limitación que la correspondiente a los puntos de congelación y ebullición de ambas fases.

REIVINDICACIONES

1. Método para la eliminación de cromo de efluentes líquidos, que se **caracteriza** por eliminar el cromo (III) del efluente mediante extracción con la amina primaria Primene 81R en una mezcla de isodecanol y una fracción del petróleo (corte entre 220-290°C) y la recuperación del cromo (III) de la fase orgánica mediante un proceso de reextracción/precipitación simultánea con una disolución alcalina.

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el proceso de reextracción del compuesto amina primaria-sulfato-cromo (III) se realiza simultáneamente con la precipitación del cromo (III) como hidróxido con disoluciones alcalinas, sin separación previa de la fase orgánica.

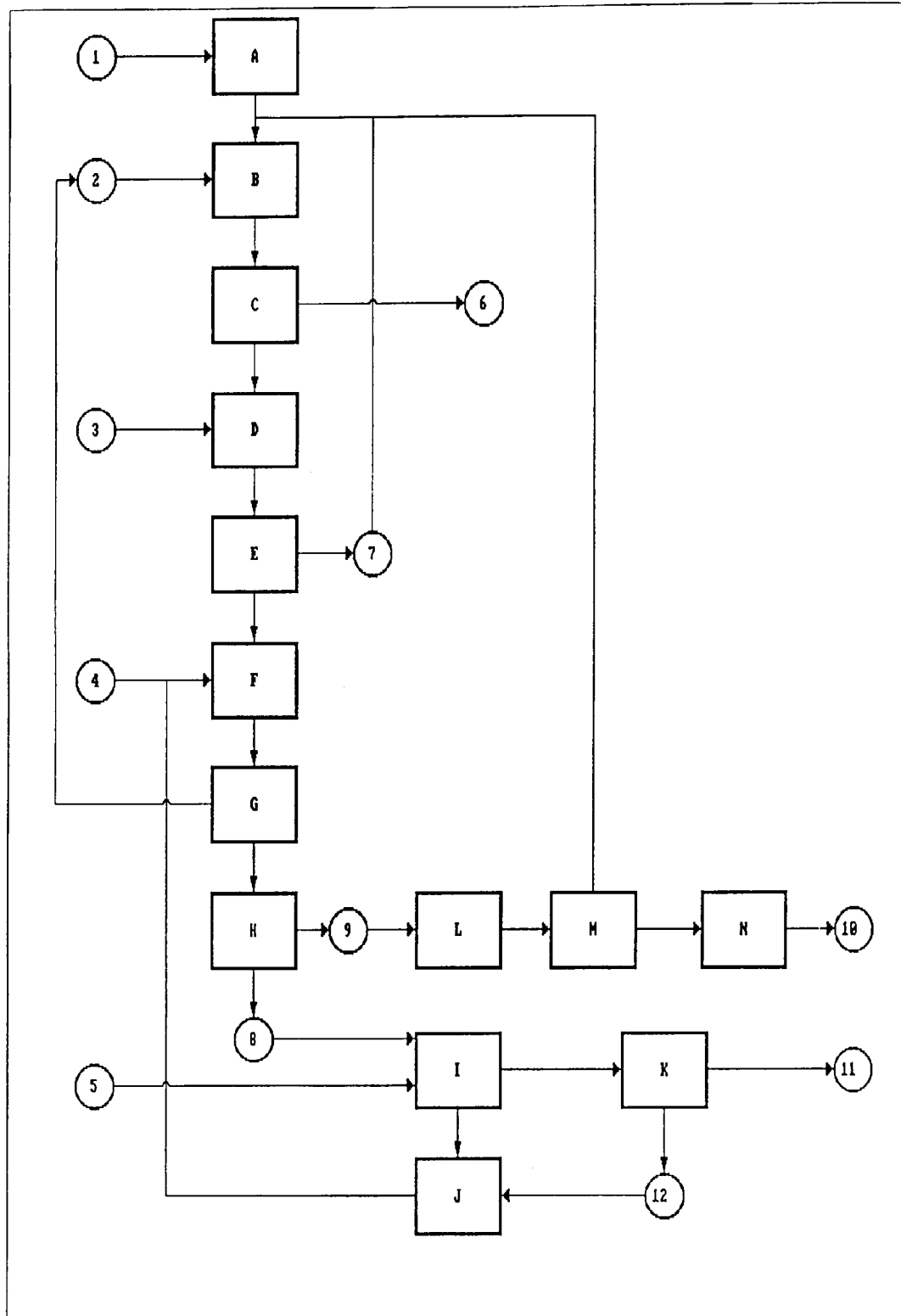
3. Método según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque la fase orgánica es una mezcla de Primene 81R, isodecanol y queroseno o petróleo comercial, preferentemente al 10 % de

Primene y 10 % de isodecanol.

4. Método según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la disolución alcalina utilizada en el proceso de reextracción/precipitación es una disolución de sosa cáustica, con concentraciones comprendidas entre 4 y 160 g/l y preferentemente entre 40 y 80 g/l.

5. Método según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la disolución alcalina utilizada en el proceso de reextracción/precipitación es una disolución de potasa cáustica, con concentraciones comprendidas entre 4 y 160 g/l y preferentemente entre 40 y 60 g/l.

6. Método según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la disolución alcalina utilizada en el proceso de reextracción/precipitación es una disolución de hidróxido amónico, con concentraciones comprendidas entre 2 y 80 g/l de amoníaco libre y preferentemente entre 25 y 40 g/l.





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 117 935
⑫ N.º solicitud: 9501806
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 18.09.95
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁶: C02F 1/26, 1/62

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US-4956154-A (MAGDICS et al.) 11.09.90 * Columna 1, línea 44 - columna 2, línea 11; columna 3, línea 46 - columna 4, línea 21; ejemplo 13 *	1
A	US-5202028-A (KERMER et al.) 13.04.93 * Todo el documento *	1
A	BASE DE DATOS WPI en EPOQUE, DW 9325, Londres: Derwent Publications Ltd., AN 93-204690, SU-1745684-A (AS AZERB INORG. PHYS. CHEM. INST.), resumen	1

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
15.07.98

Examinador
N. Vera Gutiérrez

Página
1/1