



417100

417100

P.- 54.950

Serie: 2.023

AL (IN/LR)-

CODE 710

EN 72 26.357

F.c. 3-7-75-

Int. Cl.:	<del>C02B</del> ; C02C // C01B; C02B
-----------	--------------------------------------

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE

entidad francesa

establecida en 75, Quai d'Orsay, 75 Paris, Francia

por: "PROCEDIMIENTO DE DEPURACION DE AGUAS RESIDUALES SULFURADAS" (Clase Internacional C02c)

6.9.73  
C.M.H.

417100



El presente invento concierne a un procedimiento de depuración de aguas residuales industriales que contienen como impurezas tóxicas compuestos reductores minerales solubles, y concierne en particular a la destrucción por oxidación de dichas impurezas.

5

Tales efluentes, que contienen sulfuros, sulfitos, tiosulfatos e hidrosulfitos se hallan especialmente a la salida de fábricas de papel, de talleres de curtición y de instalaciones petroquímicas.

10

Ciertos procedimientos convencionales de depuración de efluentes de este tipo están basados en una oxidación con aire. En este caso las duraciones de tratamiento son extremadamente grandes, lo cual entraña una inmovilización prolongada de los recipientes de tratamiento y constituye un inconveniente industrial; y además la transformación de los contaminantes se detiene en la etapa de derivados del tipo de hiposulfitos.

15

Se conocen igualmente procedimientos basados en la reducción de impurezas tóxicas sulfuradas al estado de azufre, lo cual exige una filtración, es decir una operación industrial suplementaria que necesita un equipo adaptado para ello y que entraña un aumento del coste de la operación de desintoxicación.

20

La transformación por tratamiento con ayuda de sulfato de hierro presenta también inconvenientes. Por este mé

25

417100



todo se obtiene un precipitado voluminoso, que retiene agua, muy difícil de separar, y que es nauseabundo. Este procedimiento no constituye una depuración propiamente dicha ya que se llega a otro sulfuro que seguidamente es almacenado en montones.

5

Se ha encontrado ahora un procedimiento de tratamiento de las aguas residuales contaminadas por impurezas sulfuradas, en particular por sulfuros minerales, que es explotable a escala industrial. Según este procedimiento controlado, cuya regulación puede ser automática, es posible desintoxicar aguas sulfuradas sin desprendimiento de hidrógeno sulfuroso, y en la mayor parte de los casos sin formación de azufre, dentro de tiempos compatibles con las exigencias industriales.

10

15

Según el invento, se realiza una oxidación de dichas impurezas sulfuradas por tratamiento con un compuesto peroxidado, siendo controlado por vía electroquímica el final del tratamiento.

20

Un gran número de compuestos peroxidados son convenientes para la realización del procedimiento. Es posible escoger el compuesto peroxidado en función de las ventajas esperadas del tratamiento, tales como rapidez, economía etc.

25

El peróxido de hidrógeno en cualesquiera concentraciones y los compuestos capaces de generarlo por disolución, tales como las persales y los perhidratos minerales y orgá-

417100



nicos son reactivos oxidantes interesantes. Pueden citarse especialmente los perboratos y percarbonatos, en particular los perboratos y percarbonatos de sodio.

5 Tratando aguas contaminadas por sulfuros con el peróxido de hidrógeno o con compuestos generadores del mismo, manteniendo el pH del medio, por toda la duración del tratamiento, en un valor al menos igual a 9, se desintoxica el medio contaminado sin formación de azufre precipitado.

10 En los tratamientos de efluentes con el peróxido de hidrógeno o con los compuestos considerados como generadores del mismo, se introduce el reactivo oxidante en proporciones tales que la proporción molar de  $H_2O_2/S^{2-}$  sea al menos igual a 4.

15 El anión monoperoxisulfúrico constituye un agente oxidante particularmente adaptado para desintoxicaciones rápidas de efluentes, que contienen sulfuros minerales o mezclas de éstos.

20 Pueden utilizarse ácido monoperoxisulfúrico y monopersulfatos tales como monopersulfato de potasio.

25 Cuando se somete a tratamiento una mezcla de sulfuros minerales es ventajoso mantener el pH del medio por toda la duración del tratamiento en un valor próximo a 7. Para efluentes contaminados con sulfuro de sodio el pH es mantenido ventajosamente en valores comprendidos entre 4 y 10,

417100



y para los sulfuros de amonio y potasio es deseable escoger valores comprendidos entre 6 y 8.

5 En los tratamientos con el anión monoperoxisulfúrico se introduce el reactivo oxidante en proporciones tales que la proporción molar de  $H_2SO_5/S^{2-}$  sea al menos igual a 2.

10 Los dipersulfatos, especialmente los de sodio, potasio y amonio, son también interesantes, empleados en proporciones molares de al menos 4, y con valores de pH generalmente alcalinos, superiores a 8, preferentemente próximos a 10.

15 Se ha encontrado que los per-ácidos orgánicos en forma libre o salificada presentan un interés evidente; pueden citarse el ácido perfórmico, el ácido peracético, los ácidos perftálicos, tales como el ácido isoperftálico. Con estos per-ácidos se tratan los efluentes a un pH generalmente alcalino al menos igual a 8, siendo empleado el reactivo oxidante en proporciones molares de per-ácido/ $S^{2-}$  al menos iguales a 4.

20 El pH es mantenido por medios conocidos y clásicos, tales como la adición de un agente alcalino.

25 Uno de los objetos del invento está constituido por el control del desarrollo del tratamiento por vía electroquímica. Este control está basado en la respuesta de un par de electrodos cuya parte activa es preferentemente pla-

417100



5 ta, asociada con un patrón de referencia. La aparición de un potencial establecido indica automáticamente el final de la reacción. La superficie del electrodo de plata es hecha activa, espontáneamente, por contacto con los sulfuros, recubriéndose con una película de sulfuro de plata,

Puede tomarse en consideración una regulación automática de la introducción de los reactivos.

Seguidamente se dan ejemplos que ilustran el invento a título no limitativo.

10 EJEMPLO 1

Tratamiento de los sulfuros minerales con el peróxido de hidrógeno

a) Determinación del pH óptimo

15 En una solución de sulfuro de potasio, con una concentración de 1 g de iones  $S^{2-}$  por litro, se mide el potencial en milivoltios en los bornes del par de electrodos de Ag.-Ag<sub>2</sub>S/salomelanos con diferentes pH después de tiempos de tratamiento de oxidación de 20 minutos con una solución de peróxido de hidrógeno al 35% para una proporción molar  
20 de  $H_2O_2/S^{2-}$  de 4 (proporción teórica), y con tiempos de tratamiento de 15 minutos para una proporción de  $H_2O_2/S^{2-}$  = 4,8 (1,2 x proporción teórica).

Los resultados obtenidos están consignados en la tabla siguiente

25

417100



TABLA I

$R = \text{H}_2\text{O}_2/\text{S}^{2-} = 4$  después de 20 minutos

pH	Potencial mV	$\text{S}^{2-}$ restante mg/l	S formado mg/l
2	-320	>0,5	250
4	-310	>0,5	220
6	0	<0,5	220
7	- 20	<0,5	220
8	-150	$\approx$ 0,5	240
9	-180	$\approx$ 0,5	0
10	-200	$\approx$ 0,5	0
12	-710	>1	0

5

10

15

6.9.73  
C.M.H.

# 417100



TABLA I (continuación)

R <sub>1</sub> = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /S <sup>2-</sup> = 4,8 después de 15 minutos			
Potencial mV	S <sup>2-</sup> restante mg/l	S formado mg/l	
5	-270	>0,5	270
	-280	>0,5	440
	-120	<0,5	90
10	-120	<0,5	86
	-120	<0,5	30
	-120	<0,5	0
	-180	≈0,5	0
15	-700	>10	0

El margen de pH favorable para la oxidación de los sulfuros con el peróxido de hidrógeno está situado entre 6 y 10. Para valores de pH inferiores a 9, se forma azufre. El margen preferente de pH está comprendido entre 9 y 10

b) Oxidación de los sulfuros a sulfatos

Se someten a tratamiento soluciones de sulfuro de potasio, de sodio y de amonio con 1 g de iones S<sup>2-</sup> por litro, con peróxido de hidrógeno en una concentración de 35%, sien

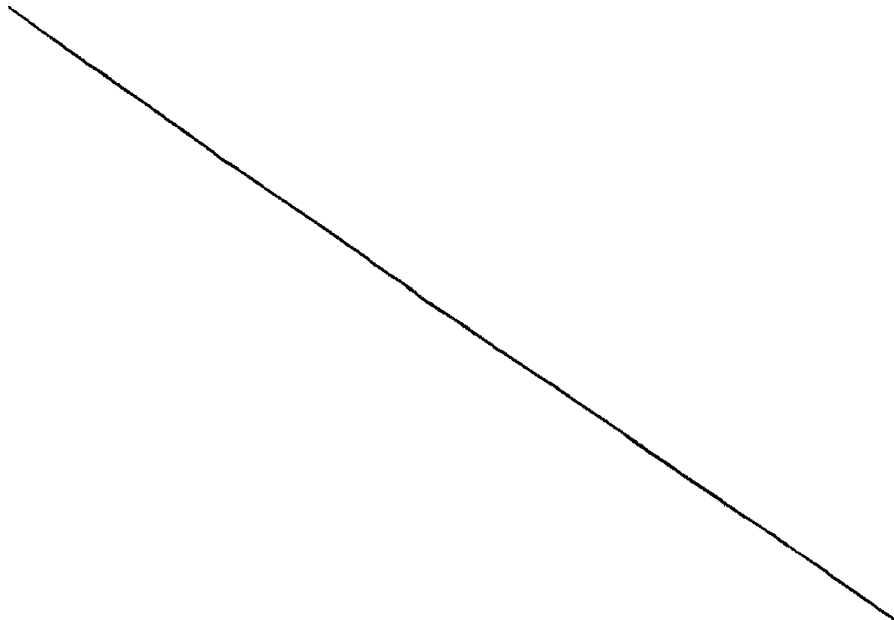
417100



do mantenido en 9 el pH del medio de reacción por medio de adición de sosa.

5 El potencial en milivoltios de las soluciones es medido en los bornes de un par de electrodos Ag - Ag<sub>2</sub>S/calomelanos después de tiempos de reacción variables. Las soluciones son tratadas con una solución de peróxido de hidrógeno con una concentración de 35%.

10 Los resultados obtenidos con diferentes proporciones molares  $R = \text{H}_2\text{O}_2/\text{S}^{2-}$  están consignados en las tablas siguientes.



417100



TABLA II

		Sulfuro de potasio							
		$R = \text{H}_2\text{O}_2/\text{S}^{2-} = 4$			$R_1 = 4,8$				
	Tiempo	Poten- cial mV	$\text{S}^{2-}$ restan- te	$\text{S}^0$ forma- do	$\text{SO}_4^{2-}$ forma- do en S	Poten- cial mV	$\text{S}^{2-}$ restan- te	$\text{S}^0$ forma- do	$\text{SO}_4^{2-}$ forma- do en S
	0	-700	1 g/l	0	0	-700	1 g/l	0	0
	1'								
10	2'	-400				-540			
	3'					-260			
	4'								
15	5'	-240							
	10'	-200				-180	≈ 0,5 mg/l		
	15'								
	20'	-180							
20	30'								
	35'	-130	<0,5 mg/l	0	1 g/l en S				

6.9.73  
C.M.H.

# 417100



TABLA II (continuación)

Sulfuro de potasio

$R_2 = 6$				$R_3 = 8$			
Poten- cial mV	S <sup>2-</sup> restan te	S <sup>0</sup> forma do	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> forma do en S	Poten cial mV	S <sup>2-</sup> restan te	S <sup>0</sup> forma do	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> forma do en S
-700	1 g/l	0	0	-700	1 g/l	0	0
-300				-400			
				-260			
				-220	≥0,5 mg/l		
				-200	≈0,5 mg/l		
-220				-180	<0,5 mg/l	0	1 g/l
-160	<0,5 mg/l	0	1 g/l				

20

6.9.73  
C.M.H.

417100



TABLA III - Sulfuro de sodio

		R = $H_2O_2/S^{2-} = 4$			R <sub>1</sub> = 6		
Tiempo		Poten- cial mV	S <sup>2-</sup>	S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Poten- cial mV	S <sup>2-</sup>
5	0	-620				-620	
	1'					-220	
	1'30					-200	≈ 0,5 mg/l
	2'	300					
	10	2'30				-180	< 0,5 mg/l
	3'	-200	≈ 0,5 mg/l				
	7'						
	8'	-140	< 0,5 mg/l	0			
<u>TABLA IV - Sulfuro de amonio</u>							
15	0	-760	1 g/l			-760	
	1'	-600	110 mg/l				
	1'15						
	2'					-300	
	20	3'				-200	≈ 0,5 mg/l
	4'					-180	< 0,5 mg/l
	5'	-500	80 mg/l				
	7'	-400	30 mg/l				
	11'	-300	10 mg/l				
	25	18'	-200	5 mg/l			
25'		-180	< 0,5mg/l	0			

417100



17 SEP 1973

TABLA III - Sulfuro de sodio (continuación)

R <sub>1</sub> = 6		R <sub>2</sub> = 8			
S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Potencial mV	S <sup>2-</sup>	S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
5		-620			
		-200	0,5 mg/l		
		-180	0,5 mg/l	0	
10	0				
TABLA IV - Sulfuro de amonio					
		-760			
		-200			
15		-180	0,5 mg/l	0	
	0				
	940 mg/l en S				
20					

6.9.73  
C.M.H.

417100



Los resultados precedentes ponen en evidencia la velocidad de destrucción de los diferentes sulfuros minerales solubles en función de la proporción de  $H_2O_2/S^{2-}$

EJEMPLO 2

5 Tratamiento con perborato de sodio ( $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ )

10 Se somete a tratamiento una solución de sulfuro de potasio con 1 g/l de  $S^{2-}$  con perborato de sodio, -conteniendo 1 mol de perborato un oxígeno activo ( $O_A$ ) por mol - con proporciones de 4 y 5 moles de oxidante por mol de sulfuro (o sea respectivamente 1 y 1,25 veces el valor teórico) a diferentes pH. Los resultados están consignados en la tabla siguiente:

6.9.73  
C.M.H.

# 417100



TABLA V

R mo lar	pH	Potencial en los electrodos de Ag-Ag <sub>2</sub> S/calamelanos en milivol- tios									
		0	1'	4'	5'	7'	10'	15'	20'	25'	
5	8	-700	-600		-370	-300	-250	-220	-210	-180	
	9	-700			-600	-450	-300	-230	-210	-210	
	10	-700				-550	-400	-360			
10	8	-700	-550		-250		-200	-170			
	9	-700			-280		-230	-208	-190	-180	
	10	-700			-580		-350	-200	-190	-180	

20

6.9.73  
C.M.H.

# 417100



TABLA V (continuación)

	Potencial en los electrodos de Ag-Ag <sub>2</sub> S/calomelanos en milivoltios			S formado	S <sup>2-</sup> restante mg/l
	30'	45'	60'		
5					
	-170			0	0
	-205	-190	-190	0	0,5
10	-300	-260	-230	0	0,5
				0	0
15				0	0
	-170			0	0

20

El tratamiento más favorable se efectúa a pH 8 y no implica formación de azufre.

417100



EJEMPLO 3

Tratamiento con percarbonato de sodio ( $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , 1,5  $\text{H}_2\text{O}_2$ )

5 Se somete a tratamiento una solución de sulfuro de potasio con 1 g por litro de  $\text{S}^{2-}$  con percarbonato de sodio - conteniendo 1 mol de percarbonato de sodio 1,5 oxígenos activos ( $\text{O}_A$ ) - con proporciones de 8/3 moles de  $\text{S}^{2-}$ , a valores de pH 8, 9 y 10. Los resultados obtenidos están consignados en la tabla siguiente:

TABLA VI

10

R molar	pH	Potencial en los electrodos de Ag-Ag <sub>2</sub> S/calomelanos en milivol-tios						
		0	1'	5'	7'	10'	15'	20'
15 8/3 o sea 40A/ mol de S <sup>2-</sup>	8	-700	-600	-370	-300	-220	-180	-160
	9	-700	-600	-350	-300	-240	-200	-170
	10	-700	-600	-550	-450		-350	-310

20

6.9.73  
C.M.H.

417100

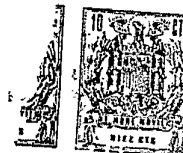


TABLA VI

	Potencial en los electrodos de Ag-Ag <sub>2</sub> S/calomelanos en milivoltios				S formado.	S <sup>2-</sup> restante mg/l
	25'	30'	45'	60'		
5					+	0
					0	0
10			-270	-260	0	1

El tratamiento más favorable que no implica la formación de azufre se efectúa a pH 9.

EJEMPLO 4

Tratamiento de los sulfuros minerales con ácido monoperoxisulfúrico- H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>-

a) Determinación del pH óptimo

Se someten a tratamiento soluciones de los sulfuros de sodio, potasio y amonio, con 1 g de iones S<sup>2-</sup>/litro, con ácido monoperoxisulfúrico con una proporción de H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>/S<sup>2-</sup> = 4 moles/mol. Se mide el potencial en los bornes del par Ag-Ag<sub>2</sub>S/calomelanos, con diferentes pH después de 1 minuto de oxidación.

417100



TABLA VII

pH	K			Na
	Potencial mV	S <sup>2-</sup> restante mg/litro	S formado mg/litro	Potencial mV
5				
2	-200	≈0,5	540	-260
4	0	≈0,5	560	-220
10				
6	+100	<0,5	570	+180
7	0	<0,5	presencia	+200
8	0	<0,5	presencia	+100
15				
9	-100	<0,5	presencia	+ 20
10	-100	<0,5	400 en 1 hora	-180
12	-100	<0,5	100	-200

20

6.9.73  
C.M.H.

# 417100



TABLA VII (continuación)

	Na		Potencial mV	NH <sub>4</sub>	
	S <sup>2-</sup> restante mg/litro	S formado mg/litro		S <sup>2-</sup> restante mg/litro	S formado mg/litro
5	>0,5	80	-510	>0,5	180
10	≈0,5	60	-200	>0,5	200
	<0,5	100	+120	<0,5	250
	<0,5	130	+ 80	<0,5	370
15	<0,5	250	0	<0,5	130
	<0,5	100	-400	>0,5	160
	≈0,5	150	-430	>0,5	120
	>0,5	0	-500	>0,5	0

20

Hay que hacer observar que el sulfuro de potasio libera azufre con mayor facilidad que los sulfuros de sodio y de amonio. Los tres sulfuros estudiados se someten a tratamiento con mucha rapidez en un minuto entre el pH 6 y el

25

# 417100



La oxidación de los sulfuros con ácido monoperóxido sulfúrico conduce prácticamente en todos los casos a una formación de azufre hasta pH 10, e incluso a pH 12 en el caso del sulfuro de potasio. El margen de pH más favorable para la destrucción se sitúa entre 6 y 7.

b) Influencia de las proporciones molares sobre la velocidad de destrucción

Se someten a tratamiento a pH 6 y 7 con diferentes proporciones molares de  $H_2SO_5/S^{2-}$  que varían de 1, 2 a 4, soluciones de sulfuros de sodio, de potasio y de amonio con 1 g de  $S^{2-}$ /litro. Después de tratamiento la concentración de azufre  $S^{2-}$  restante es inferior a 0,5 mg/litro.

TABLA VIII

	pH 6			pH 7		
Tiempo de destrucción para Na	1	2	4	1	2	4
	-	9' -130 mV	1' +180 mV	-	3' -150 mV	1' +200 mV
" K	11' -180 mV	1' 0 mV	-	-	1' 0 mV	-
" $NH_4$	-	-	1' + 80 mV	-	-	1' + 50 mV

25

6.9.73  
C.M.H.

417100

17



El procedimiento no da ningún resultado para los casos considerados.

La temperatura favorece la velocidad de reacción, pero mas allá de 40°C la temperatura no influye más que muy ligeramente sobre la oxidación.

EJEMPLO 4 bis

Tratamiento de efluentes sulfurados con persulfatos

a) Monopersulfato de potasio (KHSO<sub>5</sub>)

La oxidación de una solución de sulfuro de potasio con 1 g/litro de S<sup>2-</sup> a los valores de pH 8, 9 y 10 se efectúa con mucha rapidez con la cantidad estequiométrica, sin formación de azufre. Los resultados de los ensayos están consignados en la tabla siguiente:

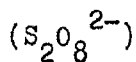
TABLA IX

Proporción molar de KHSO <sub>5</sub> /S <sup>2-</sup>	pH	Potencial en los electrodos de Ag-Ag <sub>2</sub> S/calomelanos, en milivoltios				S formado	S <sup>2-</sup> restante
		0	1'	2'	3'		
4	8	-700	-200	+100		0	0
	9	-700	-400	- 10	+100	0	0
	10	-700	-100			0	0

417100



b) Dipersulfatos de amonio, de sodio y de potasio



5 Igual que precedentemente se efectúa la destrucción en una solución de sulfuro de potasio con 1 g/litro de  $S^{2-}$  con una proporción molar de 4 moles de dipersulfatos por un mol de sulfuro (1 mol de  $S_2O_8^{2-}$  libera 10 oxígenos activos).

Los resultados obtenidos están consignados en la tabla siguiente:

10

TABLA X

Persulfato	R molar	pH	Potencial en los electrodos Ag-Ag <sub>2</sub> S/ca lomelanos en milivoltios					
			0'	1'	3'	5'	7'	10'
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	4	8	-700	-500	-370	-260	-190	-150
		9	-700	-500	-350	-260	-180	-130
		10	-700	-400	-200	-160		
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	4	8	-700	-450	-380	-310	-250	-200
		9	-700	-550	-470	-390	-250	-190
		10	-700	-450	-390	-390	-250	-190
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	4	8	-700	-400	-250	-230		-210
		9	-700	-550	-350	-260	-230	-200
		10	-700	-550	-380	-320	-280	

25

417100



TABLA X (continuación)

	Potencial en los electrodos Ag-Ag <sub>2</sub> S/ca. lomelanos en milivoltios					S formado	S <sup>2-</sup> restante
	15'	20'	30'	45'	60'		
5						+	0
						+	0
						+	0
10	-170					+	0
	-160					+	0
	-160					+	0
15	-210		-190			+	0
	-190		-190	-180		+	0
	-210	-230	-200	-200	-180	+	0,5 mg/l

20

Los tres persulfatos estudiados provocan la formación de azufre a los valores de pH 8, 9 y 10. El persulfato de amonio tiene una acción más lenta que los otros persulfatos.

# 417100



## EJEMPLO 5

### Tratamiento con ácido perbórmico

5 Se somete a tratamiento una solución de sulfuro con 1 g/litro de  $S^{2-}$ , estando constituida la impureza sulfurada por una mezcla de los tres sulfuros de potasio, de sodio y de amonio, con una solución de ácido perbórmico que contiene 173 g de peróxido de hidrógeno al 100% y 121 g de ácido perbórmico al 100% ( $HCO_3H$ ) por litro, o sea 7 oxígenos activos por litro. Se efectúa el tratamiento a pH 9 con una proporción de 4 OA/mol de  $S^{2-}$ . La oxidación es rápida.

TABLA XI

R molar	pH	Potencial en los electrodos de Ag-Ag <sub>2</sub> S/calomelanos en milivoltios							S forma do	S <sup>2-</sup> restan te
		0'	1'	5'	7'	10'	15'	20'		
15 4 OA/ mol	9	-760	-340	-240	-230	-210	-190	-170	+	0

## EJEMPLO 6

### Tratamiento con ácido peracético

20 Se utiliza ácido peracético comercial con 383 g de  $CH_3CO_3H$  por litro, o sea 7 oxígenos activos por litro.

25 Se somete a tratamiento un efluente que contiene 1 g por litro de  $S^{2-}$ . La reacción entre los diferentes sulfuros minerales, de potasio, sodio y amonio, solubles, y de

417100



$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  en la proporción de 4 oxígenos activos/mol de  $\text{S}^{2-}$  es rápida a pH 9 (en menos de 5 minutos) y no implica formación de azufre.

TABLA XII

5	Sulfuros mezclados de K, Na y $\text{NH}_4$	R mol/lar	pH	Potencial en los electrodos de Ag-Ag <sub>2</sub> S/calomelanos en milivoltios						S formado	$\text{S}^{2-}$ restante	
				0	30"	1'	2'	3'	4'			5'
10	1 g/l $\text{S}^{2-}$	4 OA/mol	9	-800	-350	-250	-200	-190	-180	-160	0	0

EJEMPLO 7

15 Tratamiento con ácido diperisoftálico

La oxidación de una solución de sulfuro de potasio con 1 g/l de  $\text{S}^{2-}$  con la cantidad estequiométrica de ácido diperisoftálico es bastante lenta (1 hora).

EJEMPLO 8

20 Comparación de la acción de los diferentes compuestos oxidantes sobre un efluente que contiene sulfuro de potasio



417100



El estudio comparado de los tratamientos con peróxido de hidrógeno, con perborato de sodio y con percarbonato muestra que los tres per-compuestos tienen sensiblemente la misma eficacia.

5 De este estudio se deduce que el ácido monopersulfúrico y su sal monopotásica tienen la misma acción con una velocidad mayor que la de los tres per-compuestos precedentes. Los dipersulfatos actúan con mayor lentitud y provocan la formación de azufre a pH 10. Además, los dipersulfatos  
10 reaccionan de modo diferente dependiendo de su catión, en el siguiente orden de eficacia,  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$ . Puede comprobarse que el ácido monoperacético y el ácido performico mezclados con peróxido de hidrógeno mejoran la reactividad de este último y no implican la formación de azufre.

15 EJEMPLO 9

Tratamiento de un efluente industrial

a) Se toma una muestra con 17,6 g de  $\text{S}^{2-}$ /litro (potencial = 920 mV); después de dilución hasta 1/10 se somete a tratamiento con peróxido de hidrógeno al 35%. En función del pH y de las proporciones molares, la oxidación de  
20 los sulfuros está completa:

a los 3 minutos a pH 6  $R = \text{H}_2\text{O}_2/\text{S}^{2-} = 5,6$  (potencial = 140 mV),

a los 6 minutos a pH 6,5  $R = \text{H}_2\text{O}_2/\text{S}^{2-} = 4,8$  (potencial =  
25 180 mV),



a los 10 minutos a pH 7  $R = H_2O_2/S^{2-} = 4,4$  (potencial = 200 mV),

a los 10 minutos a pH 9  $R = H_2O_2/S^{2-} = 4,8$  (potencial = 130 mV),

5 (el último ensayo se realiza en ausencia de azufre, mientras que los precedentes ensayos contienen este elemento).

b) Se somete a tratamiento el mismo efluente diluido que anteriormente con ácido monoperoxisulfúrico. La oxidación de los sulfuros está completa a los 5 minutos a pH 6 con una proporción  $R = H_2SO_5/S^{2-} = 4$  (potencial 0) a pH 10, y es total, sin azufre, en 1 minuto.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, el 21 de Julio de 1972, bajo el N° EN 72 26.357, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

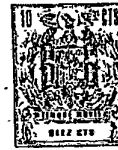
20

#### REIVINDICACIONES

25

Los puntos de invención propia y nueva, que se pre

417100



sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5  
10  
15  
20  
25

1ª.- Procedimiento de depuración de aguas residuas les cargadas con impurezas sulfuradas, constituidas en particular por sulfuros minerales, caracterizado porque se realiza una oxidación de dichas impurezas por tratamiento con un compuesto peroxidado escogido entre el grupo que comprende peróxido de hidrógeno, perboratos, percarbonatos, ácido monoperoxisulfúrico, monopersulfatos, dipersulfatos, ácido perfórmico, ácido peracético y los ácidos perftálicos en forma libre o salidificada, siendo controlado el final del tratamiento por vía electroquímica.

15  
20  
25

2ª.- Procedimiento de depuración de aguas residuas les según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto peroxidado es peróxido de hidrógeno en cualesquiera concentraciones, y los compuestos capaces de engendrarlo por disolución, tales como las per-sales y especialmente los perhidratos minerales y orgánicos.

20  
25

3ª.- Procedimiento de depuración según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se mantiene el pH del medio, por toda la duración del tratamiento, en un valor al menos igual a 9 aproximadamente.

25

4ª.- Procedimiento de depuración según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el peróxido de hidrógeno y

6.9.73  
C.M.H.



los compuestos capaces de engendrarlo por disolución son in  
troducidos en proporciones tales que la proporción molar de  
compuesto peroxidado/ $S^{2-}$  sea al menos igual a 4.

5 5ª.- Procedimiento de depuración según la reivin-  
dicación 1ª, caracterizado porque el compuesto peroxidado  
es el anión monoperoxisulfúrico.

10 6ª.- Procedimiento de depuración según la reivin-  
dicación 1ª, caracterizado porque se mantiene el pH del me-  
dio por toda la duración del tratamiento - cuando se somete  
a tratamiento una mezcla de sulfuros minerales - en un  
valor próximo a 7.

15 7ª.- Procedimiento de depuración según la reivin-  
dicación 1ª, caracterizado porque se mantiene el pH del me-  
dio por toda la duración del tratamiento en un valor compren-  
dido entre 4 y 10 cuando se somete a tratamiento sulfuro de  
sodio, y en un valor comprendido entre 6 y 8 cuando se some-  
te a tratamiento sulfuro de amonio o sulfuro de potasio.

20 8ª.- Procedimiento de depuración según la reivin-  
dicación 5ª, caracterizado porque el anión monopersulfúrico  
es introducido en proporciones tales que la proporción mo-  
lar del compuesto peroxidado / $S^{2-}$  sea al menos igual a 2.

25 9ª.- Procedimiento de depuración según la reivin-  
dicación 1ª, cuando el compuesto peroxidado es un dipersul-  
fato, caracterizado porque se mantiene al medio, por toda  
la duración del tratamiento, en un pH alcalino, en general



417100



17

superior a 8, siendo introducido el compuesto peroxidado en proporciones tales que la proporción molar de dipersulfato/sulfuro sea al menos de 4.

5 10<sup>a</sup>.- Procedimiento de depuración según la reivindicación 1<sup>a</sup>, cuando el compuesto peroxidado es un perácido orgánico, caracterizado porque se mantiene generalmente al medio, por toda la duración del tratamiento, en un pH al menos igual a 8, siendo empleado el per-ácido en proporciones tales que la proporción molar de per-ácido/S<sup>2-</sup> sea al  
10 menos igual a 4.

11<sup>a</sup>.- Procedimiento de depuración según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el control por vía electroquímica está basado en la respuesta de un par de electrodos cuya parte activa está constituida preferentemente por  
15 plata, asociada con un patrón de referencia.

12.- Procedimiento de depuración de aguas residuales sulfuradas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 Set. 1973

P.A.

Antonio de Elizaburo

6.9.73  
C.M.H.

