

417335



P.- 55.050

Serie: 2.028

AL-(LN/LR)-

CODE HO

EN 72 27.359

Int. Cl. C02B/1C01B

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

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

entidad francesa

con domicilio en 75, quai d'Orsay - 75007, París, Francia

por: "PROCEDIMIENTO Y APARATO DE OBTENCION DE UN REACTIVO  
OXIDANTE PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS  
POR IMPUREZAS TOXICAS"

(Clase Internacional C02c, C07c)

417335

19



El presente invento se refiere a un procedimiento y a un aparato generadores de reactivo oxidante para el tratamiento de las aguas contaminadas y en particular a un generador de ion monoperoxisulfúrico.

5 Se sabe, principalmente por numerosas patentes, que el anión monoperoxisulfúrico se utiliza para la detoxificación por oxidación de las impurezas contenidas en las aguas residuales industriales, y principalmente los cianuros, las cianhidrinas, nitrilos, fenol,  
10 dihidroxibencenos, cresoles, etc...

También se sabe que el anión monoperoxisulfúrico puede ser utilizado bien solo, o bien asociado con halogenuros para la desinfección de aguas (piscinas, estanques, etc...) o la esterilización de material (biberones, bidones, etc...). En el segundo caso,  
15 se emplea la reacción bien conocida entre el ión  $\text{H SO}_5^-$  y los halogenuros que conduce según el pH del medio, a la liberación de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  o la formación de hipohalogenitos.

20 Comercialmente, el anión monopersulfúrico se encuentra en forma de soluciones acuosas diluidas relativamente estables, que contienen, además de  $\text{H SO}_5^-$  los iones  $\text{H SO}_4^-$  y  $\text{NH}_4^+$ , o bien en forma sólida, en el monopersulfato de potasio vendido mezclado con sulfato y  
25 bisulfato de potasio.

12.9.73

- 2 -

417335



Puede ser ventajoso en ciertos casos, bien por razones económicas, o bien para evitar contaminaciones secundarias tales como las ocasionadas por el ion  $\text{NH}_4^+$ , utilizar las soluciones que resultan de la reacción del ácido sulfúrico *u* óleum con soluciones concentradas de peróxido de hidrógeno. La solución de ácido monoperoxisulfúrico obtenido es inestable y pierde su oxígeno activo rápidamente, en algunas horas.

Se ha buscado por tanto un generador que produce este anión en el momento del empleo, en cantidad justa, suficiente para realizar el efecto deseado, antes de cualquier descomposición, y que permite el mantenimiento del medio a tratar a pH conveniente, para que el tratamiento se realice, eventualmente de modo automático en las mejores condiciones.

Se ha encontrado un generador de dimensiones reducidas, constituido por un aparato sencillo que permite el tratamiento de cantidades relativamente importantes de impurezas tóxicas. Además, el procedimiento y el generador permiten obtener ácido monoperoxisulfúrico con buenos rendimientos, a temperaturas que pueden ser relativamente elevadas.

Según el invento, a partir de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico se obtiene ácido monoperoxisulfúrico cuya generación es instantánea en el momento

417335



del empleo, y la emisión cuantitativamente ajustada a la concentración del efluente en impurezas tóxicas a destruir por oxidación, siendo constante la concentración del ácido monoperoxisulfúrico, la temperatura de  
5 reacción está comprendida entre  $-10^{\circ}\text{C}$  y  $80^{\circ}\text{C}$ , el peróxido de hidrógeno en forma de solución acuosa de concentración comprendida entre 50 y 100% y el ácido sulfúrico en forma de una solución industrial concentrada u oleum, estando dichos reactivos ajustados simultáneamente.  
10 te.

Según un modo de realización del procedimiento del invento la regulación de la generación de ácido monoperoxisulfúrico se hace utilizando una señal electroquímica que varía con la concentración de la impureza del efluente tóxico a destruir por oxidación.  
15

Cuando la impureza tóxica a destruir es principalmente el anión  $\text{CN}^-$  en forma de cianuro simple o complejo, la señal utilizada para la regulación es la variación brusca de potencial en los bornes de un par de  
20 electrodos de oxido-reducción, según que el medio sea reductor en presencia de trazas de ión  $\text{CN}^-$  u oxidante en presencia de un ligero exceso de ácido monoperoxisulfúrico.

La reacción puede ser realizada, en continuo, en un reactor de nivel constante situado encima  
25

4 7335

4 17335



de un recipiente donde circula el efluente a depurar, añadiendo simultáneamente el peróxido de hidrogeno y el ácido sulfúrico, el recipiente reactor rebosa y se derrama en el efluente tóxico a tratar una cierta cantidad de ácido monoperoxisulfúrico, siendo la concentración de los reactivos y la temperatura de reacción convenientemente elegidas según el invento, la formación del ácido monoperoxisulfúrico es casi instantánea y la concentración del ácido monoperoxisulfúrico en el reactor permanece constante.

Según un modo del invento, los reactivos  $H_2O_2$  y  $H_2SO_4$  pueden ser añadidos en el reactor por bombas dosificadoras cuya puesta en marcha y detención están controladas por la aparición o desaparición en el agua a tratar de la impureza tóxica. Se dispone así de una fuente de ácido monoperoxisulfúrico exactamente ajustada al caudal de impureza tóxica, siendo efectuada la dosificación de esta impureza en el agua por medios clásicos y transformada finalmente en una señal eléctrica.

Además, la acidez introducida por la solución de ácido monoperoxisulfúrico en el efluente a depurar es simultánea e inmediatamente neutralizada, por una solución de agente alcalino introducida en cantidad controlada, estando supeditada la introducción del agente

417335



alcalino a la del ácido monoperoxisulfúrico. La bomba dosificadora de ácido sulfúrico está acoplada a otra bomba que permite añadir al agua que se va a tratar, una solución de agente alcalino en un caudal tal que la acidez introducida por la solución de  $H_2SO_5$  sea neutralizada.

En general, la temperatura de reacción es próxima a la temperatura ambiente, pero puede alcanzar sin inconveniente 60 a 80°C o bien estar próxima o por debajo de 0°C.

El ácido sulfúrico es, preferiblemente, la solución industrial a 66° Bé  $\mu$  óleum al 20%, la presencia de impureza férrica no es molesta.

El peróxido de hidrógeno está en forma de soluciones acuosas industriales, a las concentraciones comprendidas entre 35 y 100%, preferiblemente al 70 a 85%. En realidad, cuanto más elevada es la concentración de los reactivos, mayor es el índice de transformación en peroxiácido.

El reactor de síntesis del anión  $HSO_5^-$  puede ser del tipo de un recipiente de doble envolvente provisto de un agitador mecánico o del tipo de mezclador estático. Se fabrica de materiales compatibles con los reactivos empleados, tales como vidrio, acero inoxidable, etc...

La instalación de depuración de las aguas

417335



contaminadas comprende el generador de anión oxidante asociado a un recipiente de tratamiento de los efluentes contaminados provisto de aparatos de regulación automática en relación con la concentración de la impureza que destruir.

La instalación se aplica a la depuración en continuo o discontinuo de los efluentes residuales industriales cuyas impurezas tóxicas puedan ser destruidas por oxidación.

El procedimiento de tratamiento de aguas contaminadas según el invento es igualmente aplicable a la esterilización de aguas o material, utilizando las propiedades antibacterianas del anión monoperoxisulfúrico o las de los halógenos en forma libre o en forma de hipohalogenito obtenidos por reacción del ión monoperosulfúrico con un halogenuro en medio neutro o alcalino.

Como ilustración no limitativa, se da a continuación una descripción de una instalación de depuración.

Provieniendo del recipiente de almacenamiento, después del paso por una bomba, el efluente cianurado llega por la canalización (1) a un recipiente o cuba (2) de varios compartimientos (3) separados por tabiques dispuestos en zigzag (4). En el primer compartimiento (3A), la solución es agitada vigorosamente por medio del agi-

417335



tador (5) y abandona este recipiente poniéndose en contacto con un conjunto de tres electrodos (6) situado aguas abajo del primer compartimiento, que comprende un electrodo de referencia de calomelanos, un electrodo de oro o plata y un electrodo de vidrio. El par referencia-vidrio  
5 permite, por el pH metro-milivoltímetro regulador que controla una bomba dosificadora (8) responsable de la circulación de una solución de sosa, añadida por el conducto (8A), mantener el pH del efluente a tratar en  
10 9, valor reconocido como óptimo para la destrucción oxidante de los cianuros por el anión  $\text{HSO}_5^-$ .

El par referencia-oro da un potencial negativo en presencia de un ligero exceso de  $\text{CN}^-$ . Esta variación de potencial permite, por el milivoltímetro regulador en el punto de consigna (7) el control  
15 de tres bombas dosificadoras: las dos primeras (9) y (10) permiten por 11 y 12 la adición, a un reactor 13 situado por encima del primer compartimiento de la cuba de tratamiento, de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno; el reactor 13 es un pequeño recipiente de doble  
20 pared de vidrio (14), provisto, a partir de su base, de un cuello de cisne (15) que permite el desbordamiento y mantenimiento de un nivel constante. Los reactivos son introducidos desde 11 y 12 en el reactor de tal  
25 manera que la relación molar  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  conduce a la so-

417335



lución de ácido monopersulfúrico más económica; del reactor sale por el circuito 16 una solución de ácido monopersulfúrico cuya concentración depende de la relación de los reactivos. La tercera bomba (17) acoplada a las  
5 dos primeras envía al recipiente de tratamiento del efluente (2) una solución concentrada de sosa a una lechada de cal en un caudal tal que se neutraliza así la acidez de la solución oxidante.

Cuando el par de electrodos redox oro-calomelanos (6) detecta la presencia de iones  $CN^-$  libres o en estado de iones complejos, el regulador (7) pone en marcha las bombas dosificadoras; se añade al reactor una cierta cantidad de reactivos que deja derramarse por  
15 desbordamiento la cantidad correspondiente de ácido monoperoxisulfúrico que reacciona rápidamente con los cianuros presentes; el potencial varía en sentido inverso y cuando sobrepasa el punto de consigna, las bombas se detienen y se para la adición de ácido monopersulfúrico.

20 Se puede comprobar sobre el circuito del efluente tratado, a una distancia tal que el tiempo de permanencia sea del orden de quince minutos, que la concentración de  $CN^-$  es prácticamente nula (0,01 ppm). Este control se efectúa bien por los métodos habituales de  
25 valoraciones colorimétricas del ion  $CN^-$  en agua, bien por

417335



un segundo par de electrodos redox (18) en el que se registra la respuesta, bien utilizando un electrodo específico del ion  $CN^-$ . El electrodo se conecta al milivoltímetro de control (19) y éste al registrador (20), estando situado el conjunto en las proximidades de la salida del recipiente de tratamiento.

A continuación se da un ejemplo que ilustra el invento de modo no limitativo.

Se trata en continuo, durante 5 horas, a razón de 235 litros/hora, un efluente industrial de galvanoplastia. Este efluente es un agua de enjuague que contiene 35 ppm de iones cianuro, en forma de cianuro de zinc asociado a cianuro de sodio.

Este efluente se inyecta en el primer compartimiento de la unidad de tratamiento con una capacidad de 4,5 litros donde es agitado vigorosamente por una turbina, en presencia de lejía de sosa y ácido monopersulfúrico.

El ácido monopersulfúrico, así como la cantidad de sosa necesaria para neutralizarlo teóricamente, proviene, de una parte del generador de ácido monopersulfúrico (13), y por otra parte de una bomba dosificadora (17) acoplada a las dos bombas dosificadoras que alimentan este generador.

Un complemento de lejía de sosa para tra-

417335

19



bajar a pH 9 se introduce en el primer compartimiento por una bomba dosificadora (8) acoplada a un pHmetro en el punto de consigna (7) regulado a pH 9, controlado por un par de electrodos calomelanos-vidrio que se sumerge en este primer compartimiento (6).

El generador de ácido monoperoxisulfúrico, de 20 ml de volumen útil, representado en la figura 2 del dibujo anexo, está compuesto de un reactor (13) de nivel constante, de doble pared de vidrio, en el interior de la cual circula el líquido de enfriamiento, preferiblemente agua, por los circuitos 21 y 22, el reactor está provisto de un dispositivo que permite el desbordamiento y mantenimiento de un nivel constante, tal como un cuello de cisne (15) a partir de su base. La desgasificación está prevista por el cuello de cisne (15) y una abertura en la parte superior del reactor 23. El reactor está equipado con un agitador (24) para homogeneizar los reactivos y mejorar los cambios térmicos. El generador de ácido monoperoxisulfúrico está alimentado con ácido sulfúrico 66°Bé y peróxido de hidrógeno al 70%, por dos bombas dosificadoras (9) y (10) acopladas a un mismo motor (25) que recibe sus órdenes de un milivoltímetro (7) en el punto de consigna, conectado a los bornes de un par de electrodos redox tal como calomelanos-oro (o plata) (6). Los reactivos peróxido de hidrógeno y ácido

417335



sulfúrico respectivamente, después del traslado por las canalizaciones 9A y 10A, son introducidos por las dos llegadas (11) y (12) dispuestas en la parte superior del generador y simétricamente.

5 Las bombas están reguladas para poder suministrar, por una parte, 150 ml/hora de ácido sulfúrico y 54 ml/h de peróxido de hidrógeno y sintetizar en el reactor 1 mol/h de ácido monopersulfúrico, en forma de una solución al 31% en peso, y por otra parte, 450 ml/h de  
10 lejía de sosa al 30% en peso.

El electrodo metálico de control se sumerge en el tercer compartimiento del recipiente de tratamiento de forma que se lea el potencial del efluente en el transcurso de la destrucción, después de 3 minutos  
15 de reacción.

El electrodo de referencia es común con el del pH. El milivoltímetro en el punto de consigna está fijado en -60 mV. Mientras que el potencial entre los electrodos calomelanos-oro es inferior a este valor,  
20 el generador sintetiza el ácido monopersulfúrico y lo envía al primer compartimiento del recipiente de tratamiento. Cuando el potencial llega a ser superior a este valor, el generador se detiene.

La diferencia de potencial de un electrodo  
25 específico del ion  $\text{CN}^-$  colocado en el segundo comparti-

417335

19



miento del recipiente de tratamiento, con relación al electrodo de calomelanos, es decir después de un tiempo de reacción de 10 minutos, es registrada en continuo e indica una concentración inferior a 1/100 ppm de  $CN^-$  en las aguas rechazadas, lo que se verifica por valoraciones químicas según el método de Aldrige, efectuadas periódicamente.

En las condiciones del ejemplo, la destrucción total de los iones cianuro ha consumido 668 g de ácido sulfúrico del 92%, 164 g de peróxido de hidrógeno del 70% y 1819 g de lejía de sosa 10,1 N.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, el 28 de Julio de 1972, bajo el Nº. EN 72 27.359, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

20

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan 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:

13.9.73

- 13 -

417335

14 NOV 1975



5 1ª.- Procedimiento de obtención de un reactivo oxidante para el tratamiento de aguas contaminadas por impurezas tóxicas, en particular para la obtención de ácido monopersulfúrico a partir de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, caracterizado porque la generación del ácido monoperoxisulfúrico es instantánea en el momento del empleo y la emisión ajustada cuantitativamente a la concentración del efluente en impureza tóxica a destruir por oxidación, siendo constante la concentración del ácido monoperoxisulfúrico, estando la temperatura de reacción comprendida entre  $-10^{\circ}\text{C}$  y  $80^{\circ}\text{C}$ , el peróxido de hidrógeno en forma de solución acuosa de concentración comprendida entre 50 y 100% y el ácido sulfúrico en forma de una solución industrial concentrada u oleum, siendo añadidos dichos reactivos simultáneamente.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la formación del ácido monopersulfúrico está regulada por una señal electroquímica que varía con la concentración del efluente en impureza tóxica a destruir por oxidación

15 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, cuando la impureza tóxica a destruir es principalmente el anión  $\text{CN}^-$  en forma de cianuro simple o complejo, caracterizado porque la señal utilizada para

25

6.11.75

417335



la regulación es la variación brusca de potencial en los bornes de un par de electrodos de oxido-reducción, según que el medio sea reductor en presencia de trazas de ión  $CN^-$  u oxidante en presencia de un ligero  
5 exceso de ácido monopersulfúrico.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los reactivos son introducidos en el medio reaccionante por bombas dosificadoras cuya puesta en marcha y detención están mandadas por  
10 la aparición o desaparición en el agua a tratar de la impureza tóxica a destruir.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la acidez introducida por la solución de ácido monoperoxisulfúrico en el efluente  
15 a depurar es simultánea e inmediatamente neutralizada por un agente alcalino introducido en cantidad controlada; estando mandada la introducción del agente alcalino por la introducción de ácido monoperoxisulfúrico.

6ª.- Aparato generador para la realización del procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el generador comprende un reactor  
20 de material compatible con los reactivos, una doble pared en el interior de la cual circula un líquido de enfriamiento, provisto de un dispositivo que permite el desbordamiento y mantenimiento de un nivel constante,

25

6.11.75

417335



5 y al menos una abertura de desgasificación y dos llega-  
das de reactivos dispuestas simétricamente en su parte  
superior y eventualmente equipado con un agitador; di-  
cho generador comprende igualmente dos bombas dosifica-  
doras de reactivos acopladas a un mismo motor que reci-  
be sus órdenes de un regulador conectado a los bornes de  
un conjunto de electrodos redox sumergido en un recipien-  
te de tratamiento, estando las dos primeras bombas aco-  
pladas a una tercera que envía el agente alcalino de  
10 neutralización de la acidez del reactivo oxidante al re-  
cipiente de tratamiento.

7ª.- Procedimiento y aparato de obten-  
ción de un reactivo oxidante para el tratamiento de  
aguas contaminadas por impurezas tóxicas.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria  
que antecede, representado en los dibujos que se acom-  
pañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

MADRID, 14 NOV. 1975

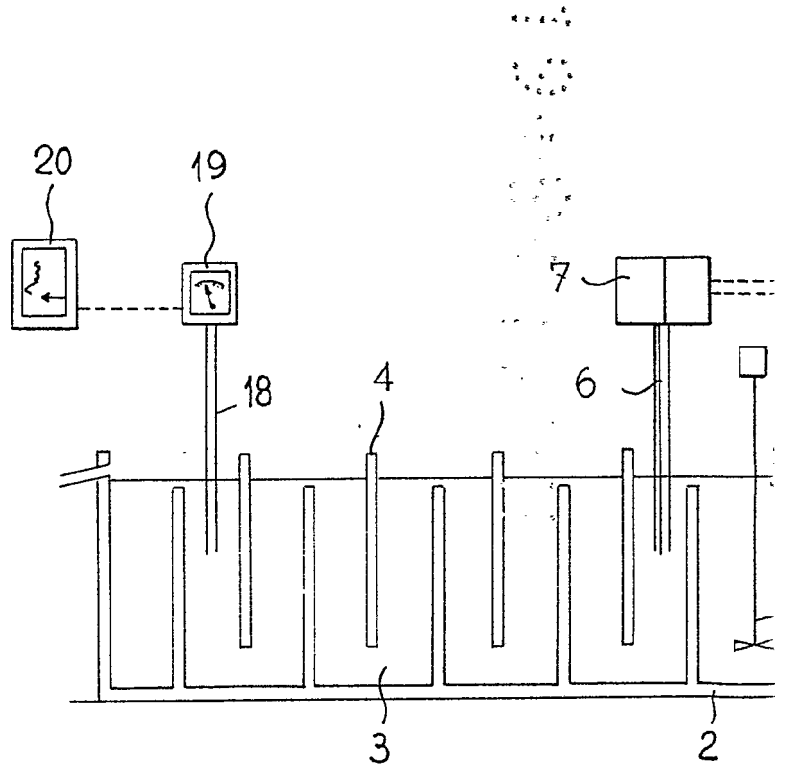
P.A. Alberto de Elizaburu  
Por Poder.

6.11.75  
CGD.



417335

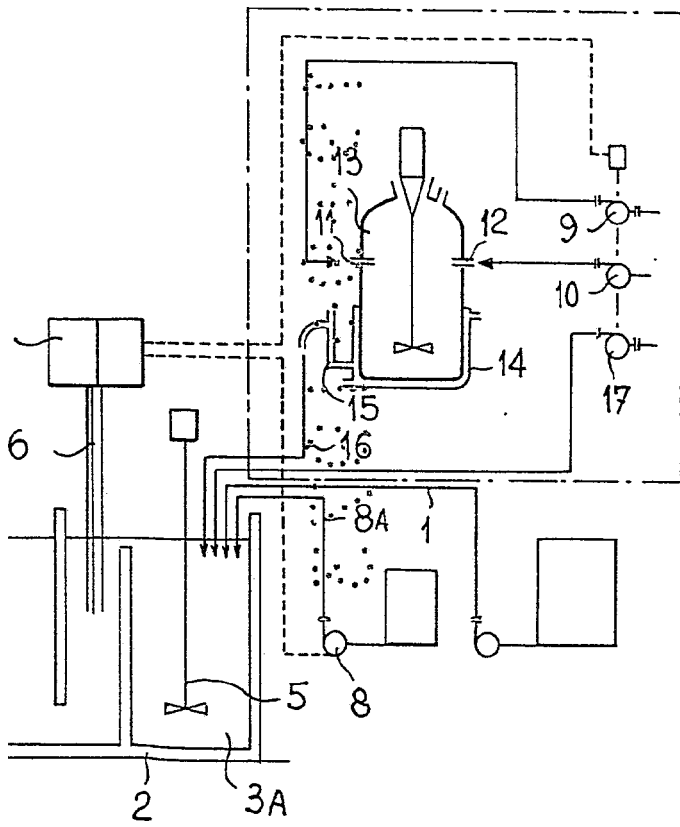
Fig.1





417335

Fig. 1



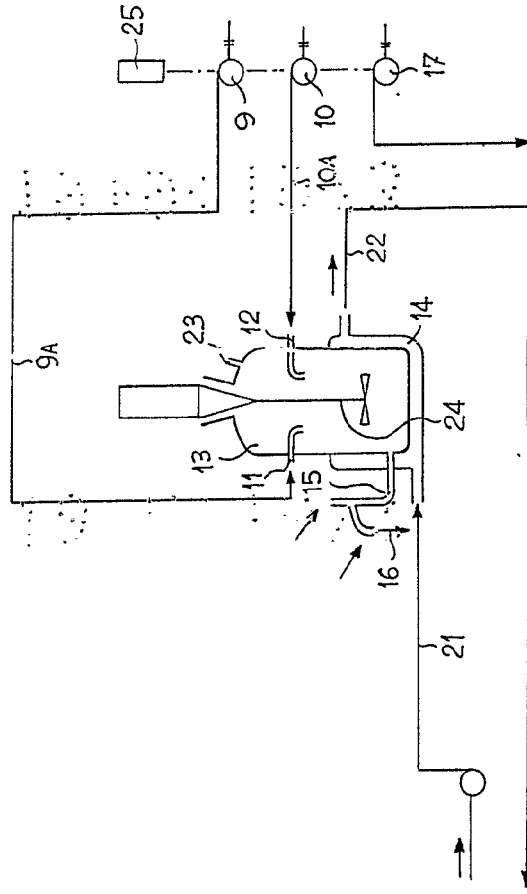
*[Handwritten signature]*



417335

417335

FIG. 2

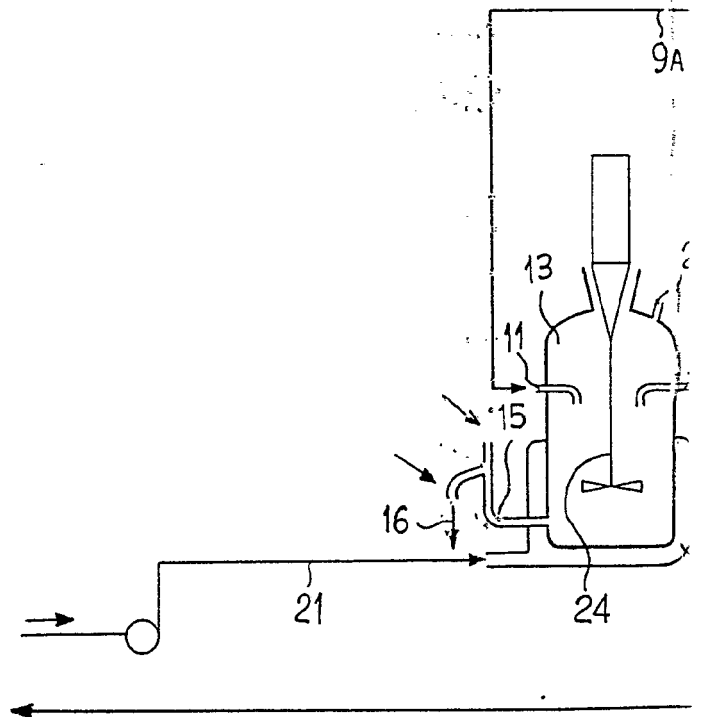


*Amh*

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

417335

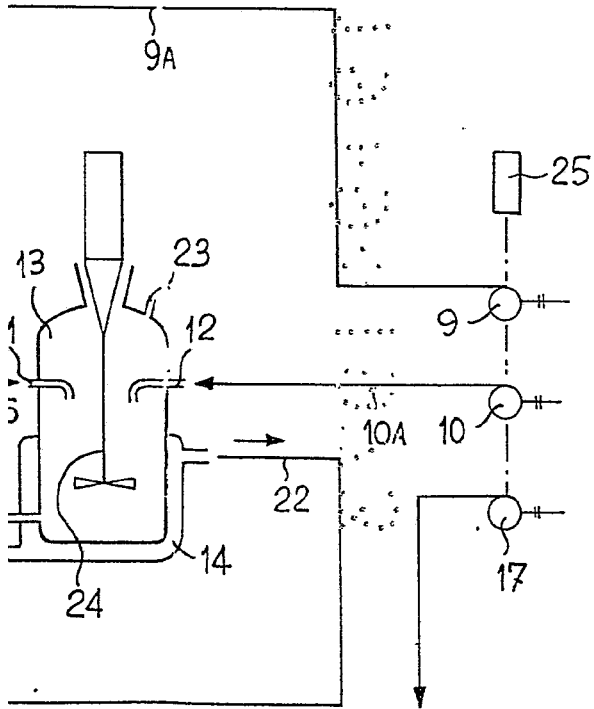
Fig. 2





417335

ig. 2



*Handwritten signature or initials in the bottom right corner.*