

420151



420151

P.- 55.749

"Effluent Treatment"

F.C. 18-9-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.:	Bold

Para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de ROBINSON BROTHERS LIMITED

entidad británica

establecida en Ryders Green, West Bromwich,
Staffordshire, Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE EFLUENTES
INDUSTRIALES QUE CONTIENEN DITIOCARBAMATO DISUELTO".

(Clase Internacional BOLD, C07c)

23-11-73

- 1 -

420 151



Los ditiocarbamatos se preparan a escala considerable y se usan ampliamente y así estos y sus compuestos a fines tienden a estar presentes en algunos efluentes industriales. Esto es cierto tanto en los lugares donde se preparan los ditiocarbamatos como en los lugares donde se usan por ejemplo, en la fabricación de fungicidas para la agricultura y en la industria del caucho.

Los efluentes industriales que contienen ditiocarbamatos se han vertido desde hace mucho tiempo y se ha pensado comúnmente que esta es una situación tolerable en vista de la relativamente baja proporción de ditiocarbamatos aún en efluentes industriales ricos en ditiocarbamatos, en vista de la dilución de dichos efluentes cuando se vierten en corrientes de agua o cuando se mezclan con otros efluentes y en vista de la posibilidad de su descomposición. Sin embargo, se ha encontrado que extraordinariamente, la purificación deliberada de los efluentes industriales que contienen ditiocarbamatos es, de hecho, muy necesaria antes del vertido si el vertido de dichos efluentes ha de ser satisfactorio. Así, aunque los ditiocarbamatos son de bastante baja toxicidad para los mamíferos y aves, se ha encontrado que, extraordinariamente, los ditiocarbamatos solubles en agua son muy altamente tóxicos para los peces, tienen una acción inhibidora importante e indeseable sobre las bacterias de nitrifica-

420 151



ción cuya acción es valiosa en los tratamientos de aguas residuales y son muy tóxicos para la fauna de los pastos que juega una parte vital en el control del crecimiento de hongos en lechos de aguas residuales bacterianas.

5 El ditiocarbamato soluble en agua no es degradado biológicamente en los procesos de tratamiento de aguas residuales y así, si está presente en la materia a ser tratada mediante dicho proceso, estará presente también en el efluente tratado vertido y estará expuesto por lo
10 tanto a envenenar cualquier pez en la corriente de agua en la cual se vierte el efluente tratado. Naturalmente, si, como es algunas veces el caso, el efluente que contiene ditiocarbamato disuelto se vierte directamente en una corriente de agua en lugar de en la alcantarilla co
15 lectora, hay también el riesgo de que cualquier pez en la corriente de agua sea envenenado independientemente de cualquier tratamiento subsiguiente del agua en la co
rriente de agua.

La gravedad del peligro para los peces se muestra
20 por los siguientes hechos. Una instalación industrial que produce o que manipula ditiocarbamatos puede fácilmente producir una corriente efluente que contiene 200 ppm de ditiocarbamato disuelto (expresado como disulfuro de carbono). Un ditiocarbamato soluble en agua caracte-
25 rístico, el dimetilditiocarbamato de sodio, se ha encon-

420 151



trado que tiene, un CL_{50} en agua de 0,08 ppm (expresado como disulfuro de carbono) en truchas iridiscentes durante un periodo de 48 horas. Por lo tanto, aún si el efluente que contiene ditiocarbamato forma solamente 1/2.500 del volumen total del efluente tratado por un proceso de tratamiento de aguas residuales el número anterior de CL_{50} se alcanzará en el efluente tratado vertido y así habrá un peligro muy importante para los peces en la corriente de agua en la cual se vierte el efluente tratado.

10 Las bacterias de nitrificación útiles en los procesos de tratamiento de aguas residuales pueden aclimatarsen en presencia de ditiocarbamato disuelto, a niveles bastante más bajos que 200 ppm (expresado como disulfuro de carbono); en los efluentes, pero la aclimación de las bacterias para los inhibidores es un proceso que lleva algún tiempo y generalmente las bacterias no pueden contender satisfactoriamente con las fluctuaciones en el contenido de ditiocarbamato disuelto de los efluentes que contienen dicho ditiocarbamato.

20 Para que los lechos de aguas residuales bacterianas, funcionen propiamente, las condiciones deben permitir que las bacterias efectivas prosperen y distintos factores afectan esto, en particular el crecimiento de hongos en los lechos de filtros. Ciertos hongos fibrosos tienden a crecer en los lechos de filtros y, si el crecimiento de



éstos no se controla, cubren el medio del filtro y crean condiciones anaeróbicas bajo las cuales las bacterias no son efectivas. Cuando funcionan adecuadamente sin embargo, los lechos de filtros mantienen cierta población de fauna de los pastos y estas incluyen, de manera importante, gusanos blancos *enchytraea* (*lumbricillus rivalis*) que normalmente se alimentan de, y controlan el crecimiento de, los hongos fibrosos. Se ha encontrado que el dimetilditioicarbamato de sodio tiene un CL_{50} en agua de 0,8 ppm (expresado como disulfuro de carbono) sobre el *lumbricillus rivalis* durante un periodo de 48 horas. Por lo tanto, el funcionamiento adecuado de un proceso de tratamiento de aguas residuales puede ser seriamente dañado si un efluente industrial característico que contiene ditiocarbamato forma incluso una muy pequeña proporción del volumen total del efluente tratado.

De acuerdo con la presente invención, un procedimiento para purificar los efluentes industriales que contiene ditiocarbamato disuelto comprende, antes del vertido del efluente, mezclar el efluente a un pH de 6 a 8 con una sal soluble de metal pesado y precipitar con ello el ditiocarbamato del metal pesado, separar el ditiocarbamato del metal pesado precipitado del efluente y verter el efluente. En el término "ditiocarbamato disuelto" se incluye no solamente ditiocarbamatos disueltos como ta-

420 151



les sino también compuestos afines disueltos tales como sulfuros y polisulfuros de tiuram, tritioarbonatos y xantatos y mezclas de sustancias disueltas que se combinarán en los efluentes bajo ciertas condiciones de pH para dar: ellos mismos ditiocarbamatos disueltos.

Se ha encontrado que es esencial que el pH del efluente debe estar dentro del intervalo mencionado y, si el efluente no tiene inicialmente un pH apropiado, se deben dar los pasos necesarios para ajustar a éste aproximadamente, por ejemplo con la adición de compuestos básicos o ácidos solubles en agua tales como hidróxido de sodio, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. Si el pH está por debajo de 6,0 tendrá lugar la hidrólisis ácida de cualesquiera ditiocarbamatos solubles en agua tales como un ditiocarbamato de metal alcalino, o de cualesquiera ditiocarbamatos insolubles que pueden estar en suspensión, para dar disulfuro de carbono libre y sales de amonio o amina y éstas se recombinarán si el efluente tratado se mezcla subsiguientemente con una descarga alcalina, que no es improbable en un área industrial.

Si el efluente a ser tratado se acidifica puede contener ditiocarbamato disuelto en forma de disulfuro de carbono y una sal de amonio o amina. En este caso es deseable inicialmente elevar el pH a un valor más bien elevado por ejemplo 10 ó más mediante la adición de una base

420 151



soluble tal como hidróxido de sodio con el fin de asegurar una recombinación rápida y completa del disulfuro de carbono y la sal de amonio o amina antes de que se efectúe la precipitación a un pH de desde 6 a 8.

5) Si el pH durante la precipitación está por encima de 8,0 tendrá lugar la hidrólisis alcalina de cualquier ditiocarbamato de metal pesado precipitado regenerando a continuación el ditiocarbamato soluble en agua. También, si el pH es demasiado alto, cualquier ditiocarbamato de metal pesado en suspensión presente originalmente, o precipitado en el efluente, se convertirá en ditiocarbamato soluble en agua y así el procedimiento sería entonces positivamente desventajoso.

15) En el procedimiento se puede usar una sal de cualquiera de los metales pesados que dan lugar a ditiocarbamatos insolubles. Ejemplos de cationes de sales útiles son los de Tl^I , As^{III} , Zn^{II} , Fe^{III} , Ni^{II} , Cd^{II} , Pb^{II} , Co^{III} , Cu^{II} , Ag^I y Hg^{II} y la solubilidad en agua de los ditiocarbamatos de éstos disminuye en el orden relacionado. La naturaleza del anión de la sal no es importante mientras que la sal sea soluble y mientras que el anión no sea en sí mismo una sustancia indeseable para estar presente en el efluente tratado. Los cationes especialmente apropiados son los del hierro y cobre. Los precipitantes preferidos son los sulfatos ferrosos, férricos

420 15 1



y cúpricos ya que estos son efectivos, baratos y poseen aniones inocuos. El sulfato ferroso comercial usualmente contiene una proporción apreciable de hierro férrico y éste se incrementa mediante la oxidación atmosférica en el proceso de tratamiento pero esto es enteramente satisfactorio. Se pueden usar mezclas de sales y se pueden añadir sales diferentes consecutivamente. Una técnica preferida implica una precipitación inicial usando una sal de hierro seguida por una precipitación final usando una sal de cobre. De esta manera se aprovecha el bajo costo de las sales de hierro apropiadas y el hecho de que los ditiocarbamatos de cobre son menos solubles que los ditiocarbamatos de hierro. Por este medio se puede lograr una precipitación muy efectiva pero el gasto se reduce al mínimo ya que en lugar de usar solamente una sal de cobre, la cual es relativamente costosa, una gran parte del total de la sal del metal pesado usada puede ser una sal de hierro, la cual es relativamente barata.

Con el fin de facilitar la distribución rápida del precipitante a través del efluente a ser tratado es conveniente añadir el precipitante en forma de una solución acuosa por ejemplo, con una concentración de 10 al 20 % p/v. Mezclar a fondo el precipitante con el efluente es esencial con el fin de alcanzar una precipitación eficiente.

420 151



te y así es deseable llevar a cabo el proceso de manera que tenga lugar un mezclado a fondo. En el caso de un proceso discontinuo el efluente y la solución precipitante pueden muy bien mezclarse en un tanque grande y la mezcla dejarse reposar allí durante algún tiempo. En este caso el mezclado eficiente tenderá a tener lugar sin que se tomen ningunas medidas especiales. En un proceso continuo el precipitante debe ser añadido ya sea de tal forma que tenga lugar de este modo un mezclado eficiente con la corriente de efluente y/o la mezcla del efluente y el precipitante deben ser agitados con el fin de asegurar el mezclado a fondo. La precipitación deseada no tiene lugar instantáneamente pero ya sea en un proceso discontinuo o continuo un tiempo de permanencia adecuado, es decir, el periodo entre la adición del precipitante y la separación del efluente tratado del precipitado se puede fácilmente determinar por simple experimentación para cualquier caso particular.

Aunque la solubilidad de los ditiocarbamatos de metales pesados es tal que una proporción muy alta del ditiocarbamato soluble en agua se puede precipitar fácilmente de los efluentes es deseable usar un agente de floculación tal como un polielectrolito de alto peso molecular por ejemplo una poliacrilamida para ayudar a la separación de la materia precipitada. Usualmente el agente de flo-

420 151



culación se añadirá en una cantidad de 1 a 2 ppm basado en el volumen del efluente que se está tratando y se añadirá como solución acuosa después de la fase de precipitación. La separación misma se puede efectuar mediante, 5 por ejemplo, filtración o centrifugación. Sin embargo, la separación básica se logra de modo preferible inicialmente mediante el uso de un tanque de sedimentación, siendo eliminado el sedimento periódicamente y el precipitado separado de la materia líquida del sedimento mediante 10 filtración o centrifugación. El líquido separado se puede alimentar a la corriente del efluente tratado. En algunos casos, con el fin de asegurar enteramente una separación satisfactoria, puede ser conveniente llevar a cabo la separación en dos o más etapas por ejemplo mediante 15 el uso de dos o más tanques de sedimentación en serie.

Se puede pensar que la separación es una etapa innecesaria del procedimiento ya que los ditiocarbamatos insolubles no son tóxicos para los peces y las bacterias de nitrificación. Sin embargo esta etapa es importante ya 20 que si el efluente que contiene ditiocarbamato insoluble en suspensión se vierte en una corriente de agua que es alcalina o encuentra subsecuentemente una descarga alcalina soluble en agua, se generarán ditiocarbamatos tóxicos. Además es deseable que los ditiocarbamatos insolubles separados se eliminen mediante incineración en lugar 25

420 15 1



de verterlos ya que en este último caso hay siempre un riesgo de que los ditiocarbamatos se pongan en contacto con materiales alcalinos y así se solubilicen y se arrastren subsiguientemente a las corrientes de agua por el agua de lluvia.

5 La precipitación se puede llevar a cabo en forma discontinua pero se lleva a cabo preferiblemente en forma continua. La eliminación periódica del ditiocarbamato insoluble separado es adecuada pero, como el contenido de ditiocarbamato del efluente que se trata es muy pequeño comparado con el volumen del efluente a ser tratado (el total de ditiocarbamato disuelto, expresado como disulfuro de carbono, es improbable que exceda de 2.000 ppm del efluente), dicha eliminación se necesita solamente a intervalos no
10 frecuentes por ejemplo, 7 días con un procedimiento que manipula 113.550 litros de efluente por día que tienen un promedio del contenido de ditiocarbamato disuelto expresado como disulfuro de carbono, de 500 a 700 ppm.

15 El pH del efluente a ser tratado necesita estar en el intervalo ya especificado durante la precipitación y por tanto necesita ser medido, y si es necesario, ajustado. En un proceso discontinuo una sola medición del pH por partida y, si es necesario, un sólo ajuste del pH bastará pero en un proceso continuo el pH necesita ser medido periódicamente o, preferiblemente, continuamente y ajustado de forma
20
25

420 151



5 correspondiente si es necesario. En un proceso continuo los medios para la medida continua del pH están convenientemente unidos a medios para el ajuste del pH de modo que el pH se mantiene siempre automáticamente dentro del intervalo deseado.

10 La cantidad de ditiocarbamato disuelto en el efluente a ser tratado necesita también ser medida y la cantidad de precipitante ajustada en consecuencia. En un proceso discontinuo una sola medida por partida permite que se calcule una cantidad apropiada de precipitante pero en un proceso continuo el contenido de ditiocarbamato disuelto necesita ser medido periódicamente o, preferiblemente, en forma continua y la cantidad de precipitante usada ajusta correspondientemente si es necesario. Convenientemente, en un proceso continuo, los medios para medir el contenido de ditiocarbamato disuelto de manera continua están unidos con la alimentación del precipitante de modo que este último se ajuste automáticamente a la cantidad apropiada. Alternativamente, el contenido de ditiocarbamato disuelto del efluente tratado se puede medir periódicamente o, preferiblemente, en forma continua en un proceso continuo y el resultado unido con el precipitante alimentado de manera que este último se mantenga automáticamente apropiado.

25 La cantidad del precipitante usada es normalmente en

420 151



exceso, por ejemplo, un exceso de hasta 200 % de la cantidad estequiométrica. El uso de un exceso ayuda a evitar la mezcla imperfecta del efluente y el precipitante dando lugar a una precipitación incompleta. Una cantidad
5 apropiada en cualquier caso particular puede ser determinada fácilmente mediante una simple experimentación y dependerá de la naturaleza del precipitante, de las condiciones físicas por ejemplo, del grado de agitación usado y de las fases de mezcla y precipitación y, por supuesto,
10 de la naturaleza del efluente a ser tratado. El efluente puede contener sulfuros solubles y en este caso es deseable un exceso adecuado ya que de otra manera el sulfuro competirá con el ditiocarbamato por los iones de metales pesados. El uso de un exceso del precipitante significa
15 que el efluente tratado contendrá generalmente disueltos compuestos de metales pesados. Dichos compuestos son generalmente indeseables en los efluentes y se pueden eliminar mediante los procesos de tratamiento de efluentes convencionales. Por ejemplo, las sales de hierro disueltas
20 se pueden eliminar mediante la elevación del pH de 10 a 12 por la adición de hidróxido de sodio o calcio, con lo cual se precipita el hierro como su hidróxido. Una instalación que produce un efluente que contiene ditiocarbamato disuelto producirá frecuentemente también un
25 efluente que contiene compuestos de metales pesados inde

420 151



seables y así un tratamiento secundario para eliminar dichos compuestos no es un tratamiento que se hace deseable solamente como consecuencia de llevar a cabo el procedimiento de la invención usando un exceso del precipitante.

5 El uso de un exceso del precipitante en el procedimiento de la invención no es una característica antieconómica ya que, en vista de las pequeñas proporciones del ditiocarbamato disuelto expuesto a encontrarse en los efluentes, la cantidad del precipitante que se necesita
10 es en cualquier caso pequeña, y, en particular, solamente una pequeña particularidad entre las distintas necesidades del procedimiento.

El procedimiento de acuerdo con la invención es aplicable para todos los ditiocarbamatos solubles en agua ya
15 que los ditiocarbamatos de metales pesados son invariablemente de muy baja solubilidad. Los ditiocarbamatos solubles en agua son los ditiocarbamatos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos y el resto del ditiocarbamato puede llevar una variedad de sustituyentes. Las pruebas de toxicidad se han llevado a cabo en distintos ditiocarbamatos solubles en agua y se ha encontrado que todos
20 tienen una toxicidad sustancial para los peces y bacterias de nitrificación y así es ventajoso que el procedimiento sea de aplicación general. Frecuentemente el efluente a ser tratado contendrá más de un tipo de ditiocarbamato di
25



420151

suelto.

Como una indicación general de los valores del procedimiento de la invención se presenta la siguiente Tabla.

5

	a	1	2	3	4
Ditiocarbamato	206	24	11	6	2
pH	11,5	12,1	12	12	11,5
10 CL ₅₀ en truchas	0,015	0,19	0,9	1,3	3,2
CL ₅₀ en gusanos	0,4	3,1	6,6	12	36

15 La columna (a) de la Tabla se refiere a un efluente típico no tratado que surge de la elaboración de productos de ditiocarbamatos mezclados mientras que las columnas 1 a 4 se refieren a efluentes similares después del tratamiento de acuerdo con la invención. Los números del ditiocarbamato indican el contenido de ditiocarbamato (expresado como disulfuro de carbono) en partes por millón, siendo el número de la columna (a) para el efluente no tratado mientras que los números de las columnas 1 a 4 son para los efluentes similares después del tratamiento. El número del pH en cada caso es para el efluente antes de cualquier

20

25 tratamiento. Los números del CL₅₀ son el resultado de las

420 151



pruebas de toxicidad en truchas iridiscentes y en *Lumbricillus rivalis*. Los números de toxicidad citados son los porcentajes de concentraciones del efluente en agua dura tipo que produjo la mortalidad del 50 % de las muestras
5 de las criaturas de ensayo en 48 horas.

Algunos ejemplos específicos del procedimiento se darán ahora. En éstos los números para el contenido en ditiocarbamato disuelto se refieren todos a la cantidad de disulfuro de carbono equivalente al ditiocarbamato. En
10 cada caso, después de la precipitación, se añadieron 1-2 ppm de un agente de floculación de poliacrilamida, en forma de solución acuosa para ayudar a la separación del precipitado del efluente tratado.

15. Ejemplo 1

Una muestra de una carga de 2.839 litros de efluente líquido de ditiocarbamato de una instalación industrial se analizó y se encontró que contenía 406 ppm de ditiocarbamato disuelto. Se encontró que el pH del efluente era
20 de 10,0. La carga de efluente se alimentó a un tanque, se ajustó a un pH de 7,2 mediante la adición controlada con agitación del 20 % p/v de ácido sulfúrico (aproximadamente 9,48 litros) y se añadieron 30,3 litros de una solución al
25 se facilitó por medio de un agitador. La mezcla se dejó

420 151



reposar durante 2 horas y la separación del precipitado formado se logró mediante sedimentación. El análisis del efluente tratado mostró que el contenido de ditiocarbamato disuelto fue de 12 ppm. Otra carga de 2.839 litros del mismo efluente, que tenía el mismo contenido de ditiocarbamato disuelto y pH se trató de la misma manera pero usando 144 litros de una solución al 20 % p/v de sulfato cúprico pentahidratado en lugar de la solución de sulfato ferroso. La mezcla se dejó reposar durante 2 horas. En este caso el efluente tratado tenía un contenido de ditiocarbamato disuelto de solamente 1 ppm.

Ejemplo 2

Dos cargas de 2.839 litros de un efluente similar al del Ejemplo 1 con un contenido de ditiocarbamato disuelto de 570 ppm y un pH de 10,5 fueron tratados en formas similares a las descritas en el Ejemplo 1. En el primer caso la cantidad de solución de sulfato ferroso usada fue de 42 litros y en el segundo caso la cantidad de solución de sulfato cúprico usado fue de 20 litros. Las dos mezclas se dejaron cada una reposar durante 2 horas respectivamente. El tratamiento con sulfato ferroso dió un contenido final de ditiocarbamato disuelto de 6 ppm mientras que el tratamiento con sulfato cúprico dió un contenido final del ditiocarbamato disuelto de 2 ppm.



420 151

Una tercera carga (2.839 litros) del mismo efluente se sometió a un tratamiento inicial como se describe anteriormente con 30 litros de una solución de sulfato ferroso pero después que la mezcla se dejó reposar durante 2 horas se añadió una solución de sulfato cúprico en una cantidad de 2 litros y la mezcla se dejó reposar luego durante 2 horas antes de la filtración. En este caso el efluente tratado tenía un contenido de ditiocarbamato disuelto de 1 ppm.

10

Ejemplo 3:

Tres cargas, cada una de 2.839 litros de un efluente similar adicional al que se trató en los Ejemplos 1 y 2 pero que tiene un contenido de ditiocarbamato disuelto de 1.200 ppm y un pH de 10,7 fueron tratados de manera análoga a los descritos en el Ejemplo 2. En el tratamiento con sulfato ferroso se usaron 87 litros de una solución de sulfato ferroso, la mezcla se dejó reposar durante 1,5 horas y el contenido final de ditiocarbamato disuelto fue de 9 ppm. En el tratamiento con sulfato cúprico se usaron 42 litros de una solución de sulfato cúprico, la mezcla se dejó reposar durante 1,5 horas y el contenido final de ditiocarbamato disuelto fue de 1 ppm. En el tratamiento combinado de sulfato ferroso/sulfato cúprico, se usaron 63 litros y 3 litros de las soluciones de sulfato ferroso y de

15

20

25

420 151



5 sulfato cúprico respectivamente, la mezcla se dejó reposar durante 1 hora después de la adición del sulfato ferroso y durante 1 hora después de la adición del sulfato cúprico y el contenido final de ditiocarbamato disuelto fue menor de 1 ppm.

Ejemplo 4

10 Un efluente, que se encontró que tenía un contenido de ditiocarbamato disuelto de 2.200 ppm y un pH de 11,0 se alimentó a una velocidad promedio de 3.407 litros/hora durante 24 horas a un reactor en serie que tenía un volumen de depósito para 2.839 litros, teniendo de este modo un tiempo de permanencia de 0,84 horas.

15 El pH de los contenidos del reactor se mantuvo dentro de los límites de 7,1 a 7,3 mediante la adición controlada de ácido/base y se alimentó una solución acuosa al 10 % p/v de sulfato ferroso heptahidratado al reactor a una velocidad de 212 litros/hora.

20 Un agente de floculación de poliacrilamida, en forma de solución acuosa, se añadió continuamente en una concentración de 1 a 2 ppm del volumen total en el punto de descarga del reactor, después de lo cual se alimentó la materia a un tanque de sedimentación de 22.710 litros.

25 El contenido de ditiocarbamato disuelto del líquido transparente, sedimentado fue comprobado a intervalos de

30



420 151

2 horas y se encontró que estaba en el intervalo de 5 a 10 ppm.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el día 1 de Noviembre de 1972, bajo el N^o 50349/72, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

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:

1^a.- Un procedimiento para la purificación de efluentes industriales que contienen ditiocarbamato disuelto que comprende, antes del vertido del efluente, mezclar el efluente a un pH de 6 a 8 con una sal soluble de metales

23-11-73

- 20 -



420 151

pesados precipitando con ello el ditiocarbamato del metal pesado, separar el ditiocarbamato del metal pesado precipitado del efluente y verter el efluente.

5. 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª en el cual la precipitación se efectúa mediante el uso de una sal de hierro.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª en el cual la precipitación se efectúa mediante el uso de una sal de cobre.

10 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª en el cual la precipitación se efectúa mediante el uso de una sal de hierro seguida por el uso de una sal de cobre.

15 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª en el cual la precipitación se efectúa mediante el uso de una sal de hierro y una sal de cobre simultáneamente.

20 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones precedentes llevado a cabo continuamente.

25 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª en el cual el pH del efluente a ser tratado es continua o periódicamente medido y se añade una base o ácido soluble, si es necesario, de manera que se mantenga el pH dentro del intervalo especificado.





420 151

5 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª o la reivindicación 7ª en el cual el contenido de ditiocarbamato disuelto en el efluente a ser tratado es continua o periódicamente medido y la proporción de la sal soluble de metales pesados usada se cambia, si es necesario, de manera que sea sustancialmente constante en relación con el contenido de ditiocarbamato disuelto.

10 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª o la reivindicación 7ª en el cual el contenido de ditiocarbamato disuelto en el efluente tratado es continua o periódicamente medido y la proporción de la sal soluble de metales pesados usada se cambia, si es necesario, de manera que produzca un efluente tratado con un contenido sustancialmente constante de ditiocarbamato disuelto.

15 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones precedentes en el cual el efluente al cual se añade la sal soluble de metales pesados tiene un pH de desde 6,7 a 7,3.

20 11ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE EFLUENTES INDUSTRIALES QUE CONTIENEN DITIOCARBAMATO DISUELTO".

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

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

Madrid, 30 Nov. 1973
P.A. Alberto de Elizaburu
Por Poderes *[Signature]*

25

