

REF: Affaire 1514/1514 A

440213



15 FEB. 1977  
CONCEDIDA

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

RESIDENCIA: 4, Avenue de Bois-Préau, 92502

PUEIL-MAISON, Francia.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO

DE UN AGUA RESIDUAL.

Prioridad: Patente Francesas n.º 24/28.50Q del 14-8-74  
n.º 75/07.330 " 6-3-75

TR



375

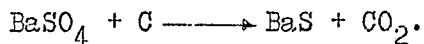
1

En patentes anteriores se ha descrito un procedimiento de tratamiento de las aguas residuales que contienen ácido sulfúrico, sulfato amónico y/o sulfatos de metales pesados (EN 73/42940, 73/24127, 73/43318 y 74/08095).

5

Todas las variantes anteriormente presentadas se caracterizaban por el empleo de sulfuro bórico, obtenido por reducción selectiva del sulfato bórico. Después se ha observado que era posible sustituir el bario por el calcio y que esta sustitución presentaba ventajas. En especial, se ha comprobado que era mayor la flexibilidad del procedimiento, siendo debido esto en gran parte al hecho de que el sulfato cálcico, por reducción con carbono, da lugar a mezclas CaO - CaS y que la proporción CaO - CaS puede ser regulada casi a voluntad. En efecto, puede admitirse que el BaSO<sub>4</sub> se reduce casi exclusivamente a BaS según la reacción:

10

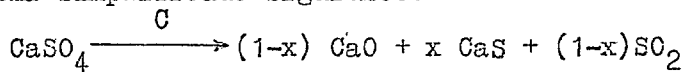


15

Esta reacción se efectúa generalmente en hornos rotatorios, a temperaturas comprendidas entre 1100 y 1200°C.

20

La misma operación realizada sobre el sulfato cálcico, por ejemplo entre 900 y 1200°C, conduce a la mezcla CaO - CaS según el esquema simplificado siguiente:



Además se forman óxidos de carbono y agua.

25

Según las condiciones reinantes en el horno de reducción, podrá obtenerse una relación molar CaS/CaO de 0 a 10, habitualmente de 0,1 a 10. Por ejemplo, se puede utilizar una relación de 0 a 5.

30

El procedimiento que constituye el objeto de la invención se aplica al ácido sulfúrico y a cualquier mezcla de ácido sulfúrico y sulfato amónico en solución en el agua. La so-



1 lución también puede contener sulfatos solubles de los meta-  
les de los Grupos I a VIII del Sistema Periódico, por ejemplo  
sulfatos de hierro, cobalto, níquel, vanadio, aluminio, cad-  
mio, cromo, cobre, manganeso, estaño o cinc (en especial los  
5 sulfatos de los metales de los Grupos Ib, IIb y III a VIII,  
siendo denominados estos metales "metales pesados").

Permite recuperar el azufre en forma de dióxido de azu-  
fre concentrado, utilizable directamente para la síntesis de  
SO<sub>3</sub>. En ciertos casos, una parte del azufre es recuperada en  
10 forma de azufre elemental.

Los metales son recuperados en forma de sulfuros y/o  
hidróxidos, precipitados y filtrados. En el caso de la recu-  
peración en forma de sulfuros, estos pueden ser sometidos ha-  
bitualmente a tostación. El SO<sub>2</sub> diluido producido es después  
15 reintegrado al esquema general de recuperación.

La invención se refiere a un procedimiento de trata-  
miento de un agua residual que contiene ácido sulfúrico,  
con objeto de recuperar el azufre en forma de dióxido de azu-  
fre y eventualmente en forma de azufre elemental, caracteri-  
20 zado por: (a) hacer reaccionar el agua residual con una solu-  
ción acuosa de sulfito amónico y separar de la solución el  
dióxido de azufre formado, (b) hacer reaccionar óxido cálcico  
con la solución resultante de la etapa (a), con objeto de pre-  
cipitar los iones sulfato en forma de sulfato cálcico y for-  
25 mar una solución acuosa de amoniac, (c) vaporizar el amonia-  
co de la solución acuosa, (d) reducir el sulfato cálcico me-  
diante carbono para formar óxido cálcico y un gas que contie-  
ne dióxido de azufre, (e) poner en contacto el amoniaco pro-  
cedente de la etapa (c) con el gas que contiene dióxido de  
30 azufre y con agua, con objeto de formar una solución acuosa

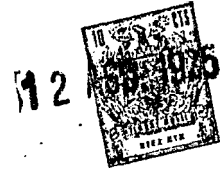


1 de sulfito amónico, (f) devolver por lo menos una parte de  
dicha solución acuosa a la etapa (a) y (g) devolver a la  
etapa (b) por lo menos una parte del óxido cálcico obtenido  
en la etapa (d).

5 La invención se refiere igualmente al caso en que, du-  
rante la etapa (b) se utiliza una mezcla de óxido cálcico y  
sulfuro cálcico y en el que, durante la etapa (d) sólo se re-  
duce parcialmente el sulfato cálcico, para obtener una mezcla  
de óxido cálcico y sulfuro cálcico, se devuelve esta mezcla  
10 a la etapa (b) para obtener, como productos de esta etapa (b),  
sulfato cálcico y una solución acuosa en la que el amoniaco se  
encuentra por lo menos en parte en forma de sulfuro amónico,  
se calienta esta solución para obtener un gas que contiene  
amoniaco y sulfuro de hidrógeno y se hace reaccionar este gas  
15 con una parte del dióxido de azufre formado en el procedimien-  
to para producir azufre y liberarlo del amoniaco y se envía  
este amoniaco, por lo menos en parte, a la etapa (e).

La solución de sulfito amónico es habitualmente una so-  
lución acuosa de sulfito ácido y sulfito neutro de amonio (re-  
20 lación molar  $\text{NH}_3/\text{SO}_2$  comprendida entre 1 y 2, preferiblemente  
entre 1,2 y 1,6); esta puede contener además una cantidad su-  
plementaria de sulfato amónico procedente de una oxidación con-  
trolada de la solución de sulfito. La etapa (a) se lleva a ca-  
bo generalmente cerca de la presión atmosférica, preferiblemen-  
25 te a una temperatura comprendida entre 20 y 120°C y todavía  
mejor entre 40 y 80°C.

La reacción de la etapa (a) provoca la liberación del  
30  $\text{SO}_2$  concentrado, directamente utilizable para la síntesis de  
 $\text{SO}_3$ . Una parte de este  $\text{SO}_2$  podrá ser derivada hacia una unidad  
que produce azufre, como se indicará posteriormente.



1 A la salida de este primer tratamiento, después del desprendimiento del  $\text{SO}_2$ , nos encontramos en presencia de una solución acuosa que contiene, en proporciones variables:

- 5
- sulfato neutro y sulfato ácido de amonio
  - sulfatos metálicos (si estos estaban presentes inicialmente)
  - sulfato ácido y sulfito neutro de amonio (si el agua a tratar tenía una acidez libre insuficiente).

10 La solución así obtenida, mejor desprovista del  $\text{SO}_2$  liberado, por ejemplo mediante destilación, es tratada a continuación, en el caso de que contenga sulfatos metálicos, con amoniacal y sulfuro de hidrógeno por procedimientos conocidos, que tratan de provocar la precipitación de los hidróxidos y sulfuros metálicos ya sea juntos o separados. Esta operación puede ser efectuada de tres maneras distintas.

15 1) Acción del amoniacal, precipitando los hidróxidos. Separación de los hidróxidos por filtración y lavado. Acción del sulfuro de hidrógeno en medio amoniacal, precipitando los sulfuros.

20 Separación de los sulfuros por filtración y lavado. Generalmente estas operaciones se efectúan en las proximidades de la presión atmosférica y entre  $50$  y  $80^\circ\text{C}$ , lo mismo que las operaciones 2 y 3 descritas a continuación.

25 2) Acción simultánea del amoniacal y del sulfuro de hidrógeno que provoca la precipitación simultánea de hidróxidos y sulfuros.

Separación del coprecipitado y lavado.

30 3) Acción del amoniacal, precipitación de los hidróxidos y después acción del sulfuro de hidrógeno y precipitación de los sulfuros sobre los hidróxidos ya formados.

Separación del precipitado mixto y lavado.



72

1

Según la naturaleza de los metales a precipitar, se ajustarán las cantidades de  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$  con objeto de provocar la precipitación prácticamente completa de estos metales. En el caso de que parezca conveniente separar selectivamente

5

ciertos metales, precipitables en forma de sulfuro en medio ácido, habrá que realizar el tratamiento con sulfuro de hidrógeno antes del tratamiento con amoníaco y proceder a una filtración intermedia de los sulfuros así precipitados.

10

En el caso de que la cantidad de sulfatos metálicos precipitados justifique una recuperación del azufre así arrastrado, se puede proceder a una tostación de los precipitados por un método conocido. Los humos procedentes de esta tostación, que contienen  $\text{SO}_2$  diluido, se unen a otras corrientes de humos de composición similar y se tratan como tales en otra parte de la instalación que será descrita más adelante.

15

La solución acuosa desprovista de los iones metálicos se envía a continuación hacia el reactor de precipitación de los iones sulfato.

20

En este reactor, se hace reaccionar la solución con  $\text{CaO}$  o con una mezcla de  $\text{CaO}$  y  $\text{CaS}$  en cantidades y en proporciones calculadas según la composición y la cantidad de líquido a tratar. El tiempo de reacción estará generalmente comprendido entre 5 minutos y 2 horas y la temperatura estará comprendida, por ejemplo, entre  $50$  y  $100^\circ\text{C}$ .

25

Se separa la parte que precipita, constituida en su mayor parte por sulfato cálcico (por ejemplo se filtra y se lava) mientras que el filtrado, que contiene sulfuro amónico y/o amoníaco, se envía a una sección de destilación donde se recupera el amoníaco y/o el sulfuro de hidrógeno. Esta sección de destilación puede llevar una o eventualmente dos co-

30



112

1 lumnas, si se trata de aprovechar el hecho de que el sulfuro  
de hidrógeno es más fácil de destilar que el amoniaco cuando  
se trata de destilarlos juntos. Este caso es ilustrado en el  
Ejemplo 3. La temperatura de destilación, por ejemplo, es de  
5 100-150°C. La presión es, por ejemplo, de 1 baria absoluta  
a 5 barias absolutas.

10 La torta de sulfato cálcico se envía al horno de re-  
ducción al mismo tiempo que se envía carbono. La cantidad de  
carbono y las otras condiciones de operación son reguladas  
con objeto de obtener la transformación de por lo menos una  
parte del  $\text{CaSO}_4$  en  $\text{CaO}$  solo o en forma de mezcla  $\text{CaO}/\text{CaS}$  en  
una relación predeterminada, preferiblemente la misma rela-  
ción que en la etapa (b). Como fuente de carbono se puede uti-  
lizar el coque, el carbón o los hidrocarburos, cualquiera que  
15 sea su contenido en azufre.

20 La reducción va acompañada de la formación de  $\text{SO}_2$ . Es-  
te  $\text{SO}_2$  diluido en los humos del horno puede unirse a otras  
corrientes de  $\text{SO}_2$  diluido. Si es necesario, se hacen pasar  
estos humos a un incinerador para transformar todos los com-  
puestos sulfurados en  $\text{SO}_2$ .

25 El agua desprovista de  $\text{H}_2\text{S}$  y/o  $\text{NH}_3$  por destilación es  
vertida como agua depurada. Si se desea, se puede utilizar  
una parte de este agua para diluir ciertas corrientes y en  
particular la corriente de carga a tratar.

30 El amoniaco y/o el sulfuro de hidrógeno obtenido en  
la cabeza de la sección de destilación son utilizados con di-  
versos fines, ya sea juntos o separados. En el caso de que  
haya que precipitar sales metálicas, una parte de la corrien-  
te puede ser derivada hacia el reactor de precipitación de  
los sulfuros e hidróxidos metálicos, siendo enviado el exce-



1 dente a un reactor donde, mediante puesta en contacto con  
SO<sub>2</sub> en un disolvente, se puede producir azufre de acuerdo  
con una técnica conocida. Esta técnica permite producir por  
una parte azufre elemental y por otra parte liberar un gas  
5 rico en amoníaco sin productos sulfurados en cantidades nota-  
bles.

Este amoníaco, si es necesario después de disolverlo  
en agua, puede ser utilizado:

- 10 - para neutralizar las corrientes ácidas y llevar el pH a la  
zona conveniente para las operaciones proyectadas de pre-  
cipitación;
- para absorber el SO<sub>2</sub> diluido formado en el procedimiento,  
principalmente el de la etapa (d). Así se constituye la so-  
lución acuosa de sulfito ácido y/o sulfito neutro de amo-  
15 niaco, que es utilizada a la cabeza de la cadena de trata-  
miento para ponerla en contacto con la carga de aguas resi-  
duales; esta absorción puede hacerse, por ejemplo, entre 25  
y 80°C.
- como producto de la instalación al límite de la batería,  
20 cuando la carga a tratar contiene iones amonio.

El procedimiento así descrito comprende numerosas va-  
riantes posibles:

25 1) Más que producir el CaS necesario para la precipi-  
tación de los sulfuros, es posible producir solo CaO en el  
horno de reducción del CaSO<sub>4</sub> y aportar desde el exterior la  
cantidad necesaria de sulfuro, por ejemplo en forma de solu-  
ción de sulfuro amónico. Este caso será ilustrado en el Ejem-  
plo 2.

30 2) Para evitar la formación de tiosulfato por reacción  
entre sulfitos y sulfuros, se podrá provocar una oxidación di-



1 rigida de la solución de sulfito en la torre de captación  
del  $\text{SO}_2$ . Este caso será ilustrado en el Ejemplo 5.

5 3) En el caso de soluciones de aguas residuales concen-  
tradas, se podrá efectuar la reacción de precipitación de los  
sulfatos mediante la mezcla  $\text{CaO-CaS}$  en polvo, para obtener  
una pasta semisólida que se tratará como se ha descrito más  
arriba.

10 En lo que antecede se ha descrito un procedimiento de  
tratamiento de las aguas residuales que contienen ácido sulfú-  
rico y sulfatos de metales pesados con diversas variantes.  
Por metal pesado se entiende cualquier metal cuyos hidróxidos  
o sulfuros sean insolubles en un medio básico amoniacal.

15 Todas las variantes presentadas se caracterizaban por  
la precipitación de los metales pesados en forma de sulfuros  
y/o hidróxidos. Excepto en el caso en que no sea posible  
aportar desde el exterior el  $\text{H}_2\text{S}$  y el sulfuro amónico en can-  
tidades estequiométricas para la precipitación de los meta-  
les pesados, la puesta en práctica del procedimiento requie-  
re la fabricación de sulfuro cálcico por reducción del sulfa-  
20 to cálcico. Muy generalmente, esta producción conduce a una  
producción excedente de  $\text{H}_2\text{S}$ , que debe ser transformado de nue-  
vo en la unidad, lo que conduce a la introducción de un reac-  
tor de producción de azufre por reacción entre  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{SO}_2$  de  
acuerdo con una técnica conocida. Después se ha observado  
25 que era posible suprimir este reactor suplementario. Además,  
se ha comprobado que era posible reducir considerablemente la  
cantidad de amoníaco en circulación por la instalación de  
tratamiento.

30 Estos resultados mejorados se obtienen mediante la si-  
guiente cadena de tratamiento:



1 a) se hace reaccionar el agua residual con una solu-  
ción acuosa de por lo menos un sulfito amónico, con objeto de  
liberar dióxido de azufre gaseoso que se separa y transformar  
la solución de ácido sulfúrico en una solución de por lo me-  
5 nos un sulfato amónico;

b) se trata la solución obtenida en la etapa (a) con  
amoníaco y sulfuro de hidrógeno, siendo la cantidad de sulfu-  
ro de hidrógeno como máximo igual a la necesaria para preci-  
10 pitar los metales en forma de sulfuros y siendo la cantidad  
de amoníaco por lo menos igual a la necesaria para mantener  
un exceso de amoníaco libre después de la precipitación de  
los metales;

c) se separan los metales precipitados en forma de  
sulfuros y, dado el caso, de hidróxidos;

15 d) la solución restante, que contiene ácido sulfúrico  
esencialmente en forma de sulfato neutro de amonio, se trata  
con una mezcla de CaO y CaS, siendo la cantidad de CaS apro-  
ximadamente igual a la necesaria para la producción del sul-  
furo de hidrógeno necesario en la etapa (b) y siendo la can-  
20 tidad total de CaO + CaS por lo menos igual a la necesaria pa-  
ra precipitar el sulfato amónico en forma de sulfato cálcico;

e) se separa el sulfato cálcico precipitado de la so-  
lución restante;

25 f) el sulfato cálcico se trata con carbono a una tempe-  
ratura de reducción, siendo seleccionada la cantidad de car-  
bono de manera que proporcione la cantidad total de CaS + CaO  
definida en el punto (d) y siendo la proporción de CaS la defi-  
nida en el punto (d); se separa un gas que contiene dióxido  
de azufre y se envía la mezcla de CaS + CaO a la etapa (d);

30 g) se expulsa el sulfuro de hidrógeno y el amoníaco de



1 la solución obtenida en la etapa (e) y se envía a la etapa  
(b) el sulfuro de hidrógeno y por lo menos una parte del amoniacó y

5 h) se trata el gas que contiene dióxido de azufre,  
obtenido en la etapa (f), con amoniaco para producir una solución de sulfito ácido y sulfito neutro de amonio que se  
vuelve a enviar a la etapa (a).

10 En lugar de  $H_2S$  y  $NH_3$  se puede utilizar un sulfuro amónico en la etapa (b). En esta misma etapa, la cantidad de  
amoniaco es indiferente siempre que haya amoniaco libre después de la conversión del sulfato ácido de amonio en sulfato  
neutro de amonio.

15 La separación de la etapa (c) se realiza, por ejemplo,  
por decantación, filtración o centrifugación. Los sulfuros e  
hidróxidos de metales pesados pueden ser lavados a continuación y sometidos a una combustión, que produce una corriente  
de  $SO_2$  diluída que después se une a las otras corrientes similares del procedimiento.

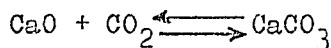
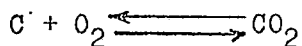
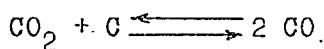
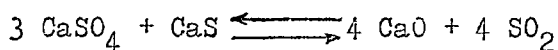
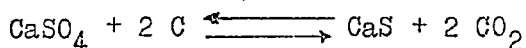
20 La reducción del sulfato cálcico mediante carbono a temperaturas comprendidas entre  $900$  y  $1300^{\circ}C$  y preferiblemente  
entre  $1000$  y  $1200^{\circ}C$  se realiza de tal manera que se produzca  
simultáneamente y en cantidades definidas, a la vez  $CaS$ ,  
fuente de iones sulfuro para la precipitación posterior de  
25 los sulfuros metálicos y accesoriamente de iones calcio para  
la precipitación de los iones sulfato de la carga a tratar y  
 $CaO$ , fuente de la parte complementaria de los iones calcio  
necesarios para la precipitación de la totalidad de los iones sulfato. Esta producción simultánea en cantidades definidas de  $CaO$  y  $CaS$  es una de las características dominantes de  
30 la invención reivindicada. El hecho de que, por una parte, la



12 AGO 1953

1 operación de reducción no sea completa y, por otra parte, con-  
duzca a subproductos tales como carbonato cálcico y productos  
de combinación de CaO y CaS con las cenizas procedentes de  
las impurezas del CaSO<sub>4</sub> aportado y del vector del carbono,  
5 no es perjudicial para el buen funcionamiento del procedimien-  
to. En efecto, los subproductos que acompañan al CaO y al CaS  
a la salida del horno de reducción y son enviados con estos  
hacia el reactor de precipitación del CaSO<sub>4</sub>, se comportan  
como inertes y, por lo tanto, vuelven al horno donde una  
10 parte por lo menos se transforma en CaO y CaS. Con el fin de  
evitar una acumulación demasiado importante de subproductos  
refractarios a la reducción, se procede a un tratamiento se-  
parado sobre una parte de la corriente sólida que sale del  
reactor de reducción. Se ha comprobado que era posible ope-  
15 rar el horno de reducción de forma que se limitara considera-  
blemente la aparición de subproductos.

Las reacciones principales utilizadas durante la ope-  
ración de reducción son:



25 Según un primer modo de realización, ilustrado por  
los Ejemplos 6 y 7 siguientes, después de la etapa (c) y  
antes de la etapa (d), se expulsa el amoniaco de la solu-  
ción mediante una operación denominada "primera destilación".  
Este amoniaco destilado es enviado a la etapa (h) para absor-  
ber el SO<sub>2</sub>.  
30

12 AGO



1           Según otra forma de realización, ilustrada en el Ejem-  
plo 8, utilizable en especial cuando la cantidad de amoniaco  
libre es relativamente pequeña, se puede suprimir la primera  
destilación y efectuar la etapa (g) en dos tiempos; primero  
5 se destila todo el sulfuro de hidrógeno acompañado del amonia-  
co, que se devuelve a la etapa (b) y a continuación se desti-  
la el amoniaco restante que se envía a la etapa (h). La pro-  
porción de amoniaco enviada a la etapa (b) debe ser suficien-  
te para que el medio resultante contenga amoniaco libre y la  
10 proporción de amoniaco enviada a la etapa (h) debe ser sufi-  
ciente para absorber el  $\text{SO}_2$  contenido en los gases procedentes  
del horno de reducción de  $\text{CaSO}_4$ .

Una forma de realización preferida (Ejemplos 7 y 8)  
consiste en precipitar los metales pesados totalmente en for-  
15 ma de sulfuros. Para ello, se utiliza  $\text{H}_2\text{S}$  o sulfuro amónico  
en cantidades estequiométricas con respecto a estos metales  
y se regula el horno de reducción para producir una cantidad  
de  $\text{CaS}$  prácticamente igual, en moles, a la cantidad de  $\text{H}_2\text{S}$  o  
de sulfuro amónico necesaria para dicha precipitación.

20           Los Ejemplos 1 a 8 que se darán a continuación permi-  
tirán comprender mejor las diferentes ventajas del proceso  
así como su gran flexibilidad. Se demostrará que, utilizando  
la totalidad o parte de un esquema de fabricación único, re-  
sulta posible tratar cualquier solución acuosa que contenga  
25 en cualesquiera proporciones ácido sulfúrico, con o sin sulfa-  
to amónico y/o sulfatos metálicos precipitados en forma de hi-  
dróxidos y de sulfuros.

30           Para facilitar la comprensión del texto, se han pre-  
sentado balances de reacción sin pérdidas y se han desprecia-  
do voluntariamente las reacciones secundarias conocidas que



1 conducen a subproducto cuya presencia no provoca inconvenien-  
tes en la marcha del proceso o que pueden ser eliminados de  
forma conocida, por ejemplo mediante purgas efectuadas sobre  
5 corrientes derivadas. Asimismo, se ha prescindido de poner en  
evidencia la aparición o la desaparición de agua por reacción  
química. El conjunto de estas disposiciones permite visuali-  
zar mejor todo el alcance de la invención aquí reivindicada.

Estos ejemplos se dan a título ilustrativo. No deben  
ser considerados limitativos. En lo que sigue, para simplifi-  
10 car, los sulfatos de los metales son expresados como  $MeSO_4$ .

La Figura 1 ilustra el caso del tratamiento de un agua  
residual que contiene ácido sulfúrico pero prácticamente no  
contiene sulfatos de metales pesados.

15 La Figura 2 se refiere al tratamiento de un agua re-  
sidual que contiene a la vez ácido sulfúrico y sulfatos de me-  
tales pesados.

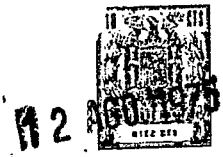
La Figura 3 ilustra el tratamiento de un agua residual  
que contiene a la vez ácido sulfúrico y sulfatos de metales  
20 pesados, con tostación subsiguiente de los sulfuros de los  
metales pesados formados.

La Figura 4 se refiere al tratamiento de un agua re-  
sidual que contiene a la vez ácido sulfúrico y sulfatos de  
metales pesados, sin tostación de los sulfuros de metales pe-  
sados formados.

25 La Figura 5 ilustra una modificación del procedimien-  
to en el que se oxida una parte de la solución sulfítica.

La Figura 6 ilustra una realización preferida del pro-  
cedimiento, en la que la cantidad de amoníaco en circulación  
es pequeña y se evita la producción de un excedente de  $H_2S$ .

30 En los Ejemplos 2 a 5 se ha tratado un agua residual



1  
procedente de una instalación de producción de óxido de tita-  
nio a partir de ilmenita, por el método que utiliza ácido sul-  
fúrico. Su composición era la siguiente:

	<u>Composición</u>	<u>Kilomoles por hora</u>
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	131,55
	FeSO <sub>4</sub>	34,84
	TiOSO <sub>4</sub>	4,57
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,22
	MnSO <sub>4</sub>	0,37
10	VO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,34
	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,06
	MgSO <sub>4</sub>	13,00
	H <sub>2</sub> O	2599

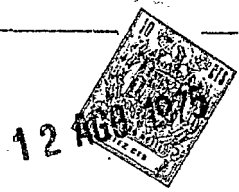
15  
En los Ejemplos 6 a 8, el agua residual procedía del  
tratamiento de un mineral enriquecido (método Slag):

	<u>Composición</u>	<u>Kilomoles por hora</u>
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	71,4
	FeSO <sub>4</sub>	8,65
20	TiOSO <sub>4</sub>	1,73
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2,17
	MnSO <sub>4</sub>	0,12
	VO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,34
	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,05
	MgSO <sub>4</sub>	6,73
25	H <sub>2</sub> O	4264,4

EJEMPLO 1 (Figura 1)

Caso del tratamiento de un agua residual que contie-  
ne ácido sulfúrico e impurezas orgánicas.

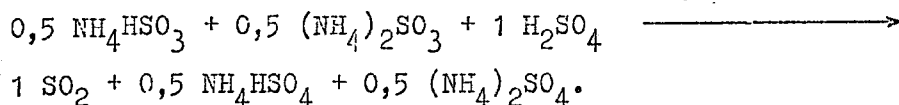
30  
Se trata una solución acuosa sulfúrica que contiene  
impurezas orgánicas. El contenido en ácido sulfúrico es del



1 15 % en peso.

Tomando como base del balance de materiales 1 kmol. de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se hace reaccionar en el reactor (1) el agua residual llegada por el conducto (2) con una solución acuosa de sulfito neutro y sulfito ácido de amoniacó procedente de la

5

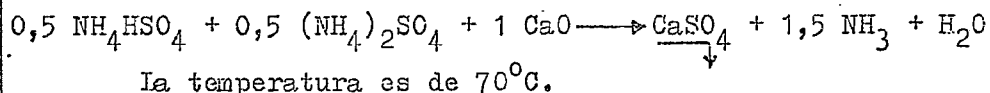


10

La temperatura es de 60°C.

El ácido sulfúrico desplaza totalmente al SO<sub>2</sub> de los sulfitos. El SO<sub>2</sub> concentrado se desprende por el conducto (5). La solución desprovista de SO<sub>2</sub> se envía por la línea (6) al reactor de precipitación de sulfato cálcico (7) donde es tratada con cal que llega por la línea (8). El sulfato cálcico precipita según la reacción siguiente:

15

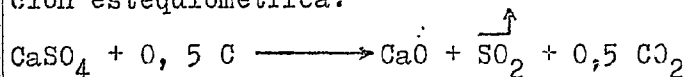


La temperatura es de 70°C.

20

La suspensión se lleva por la línea (9) al filtro (10). La torta del filtro, lavada con agua depurada, se envía por la línea (11) al horno de reducción (12) donde se hace reaccionar a 1200°C con coque llegado por la línea (13) según la ecuación estequiométrica:

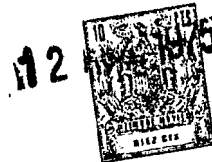
25



de forma que prácticamente solo se produce CaO sin producirse CaS. En este ejemplo, como en los siguientes, se hace figurar el CO<sub>2</sub> como único óxido de carbono pero se sobreentiende que puede haber presentes cantidades no despreciables de monóxido de carbono.

30

El SO<sub>2</sub> que se escapa (línea 14) mezclado con otros ga-



1 ses, es enviado hacia la torre de absorción (3) donde se pone en contacto en contracorriente con una solución de amoníaco (línea 15) para constituir una salmuera sulfúrica según la reacción:



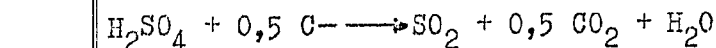
La temperatura es de 70°C.

Esta estequiometría no es imperativa. Se podrá utilizar una relación molar  $\text{NH}_3/\text{SO}_2$  tan pequeña como 1,2. Un valor de esta relación superior a 2, sin ser rechazado, conduce sin embargo a una sobrecarga excesiva del circuito de circulación del amoníaco y a una pérdida de amoníaco en la corriente gaseosa rechazada a la cabeza de la torre de absorción (3) por la línea (16).

15 La solución acuosa de amoníaco obtenida después de filtrar el  $\text{CaSO}_4$  (línea 17) es destilada a 105°C en la columna (18) para concentrar el amoníaco en cabeza. Para esto se envía vapor de agua por el conducto (41).

20 Los vapores de cabeza condensados y enfriados son utilizados para efectuar la captación del  $\text{SO}_2$  contenido en los humos (línea 15). El agua depurada sale del fondo del destilador por la línea (19). Prácticamente ya no contiene ácido sulfúrico.

La reacción global puede escribirse así:



El grado de recuperación del S en forma de  $\text{SO}_2$  es del 99 %.

EJEMPLO 2 (Figura 2)

30 Se trata una solución acuosa que contiene ácido sulfúrico y sulfatos metálicos a razón de 2 kmoles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 0,6 kmoles de  $\text{MeSO}_4$ .



1

El objetivo es recuperar los metales en forma de sulfuros e hidróxidos. La cantidad de metales a precipitar es relativamente pequeña y por ello se considera preferible suministrar sulfuro amónico en lugar de regular el horno de reducción del  $\text{CaSO}_4$  de forma que produzca la cantidad necesaria correspondiente de  $\text{CaS}$ .

5

En efecto, y esto se observará claramente en los ejemplos dados posteriormente, la utilización de  $\text{CaS}$  para garantizar la precipitación de los metales en forma de sulfuros, supone ipso facto la formación de sulfuro amónico, fuente de  $\text{H}_2\text{S}$  excedente, que entonces debe ser objeto de un tratamiento separado.

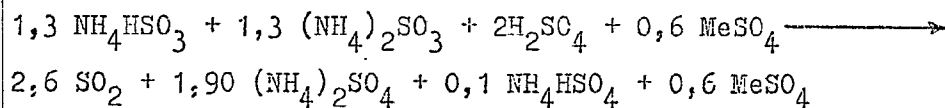
10

No hay ningún interés en utilizar más sulfuro amónico que el necesario porque esto supondría el mismo inconveniente.

15

La solución sulfítica conteniendo 1,3 kmoles de  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$  y 1,3 kmoles de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  llegada por el conducto (4) se pone en contacto con el efluente a tratar que contiene 2 kmoles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 0,6 kmoles de  $\text{MeSO}_4$  (2) en el reactor (1) a  $80^\circ\text{C}$ . El  $\text{SO}_2$  liberado escapa por el conducto (5). La reacción puede escribirse así:

20



25

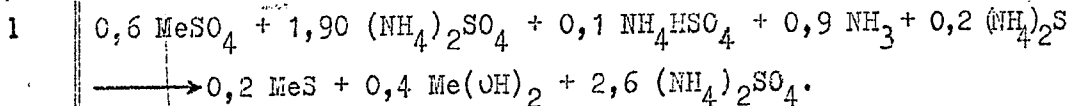
La solución que sale del reactor (1) es enviada a continuación por la línea (6) hacia el reactor de precipitación de sulfuros (20) donde se añaden 0,2 kmoles de sulfuro amónico  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  llegado desde el exterior por la línea (21) y 0,9 kmoles de  $\text{NH}_3$  procedente por la línea (22) de la cabeza de la torre de destilación (18).

30

Tiene lugar la siguiente reacción, efectuada a  $90^\circ\text{C}$ :

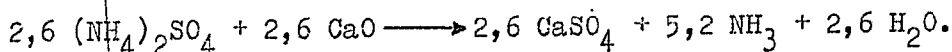


12 AGO. 1975

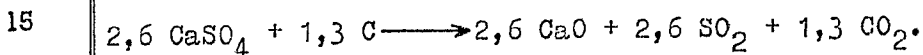


El precipitado se filtra (26), se lava con agua depurada y se extrae del proceso (línea 27). El filtrado (línea 23) se trata con cal en el reactor (7). Llegan 2,6 kmoles de cal por la línea (8).

La reacción de precipitación efectuada a 70°C se escribe así:



El sulfato cálcico se filtra y se lava en el filtro (10) y después se envía por la línea (11) al horno de reducción (12) donde se introducen igualmente 1,3 kmoles de carbono que llega por la línea (13). La reducción se produce a 1200°C según la siguiente reacción:



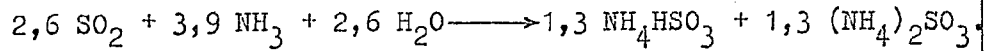
La cal es devuelta al circuito por la línea (8). El SO<sub>2</sub> diluido es dirigido por la línea (14) hacia la captación con amoníaco (3).

El filtrado procedente del filtro (10) es dirigido por la línea (17) a la torre de destilación (18) que funciona a 110°C y es alimentada con vapor de agua por el conducto (41). En la cabeza de la torre se recuperan 5,2 kmoles de NH<sub>3</sub>.

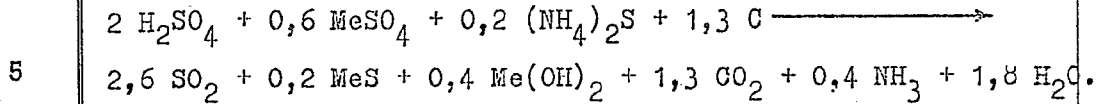
Una parte de los vapores condensados es devuelta al reactor de precipitación de sulfuros (20) por la línea (22). La cantidad es de 0,9 kmoles de NH<sub>3</sub>; la otra parte (4,3 kmoles) es enviada por la línea (15) por una parte hacia la torre de absorción (3) (3,9 kmoles por la línea 24) y, por otra parte, por la línea (25) en forma de excedente (0,4 kmoles de NH<sub>3</sub>). El SO<sub>2</sub> diluido procedente del horno de reducción (12) es enviado por la línea (14) a la torre de absorción (3). La reac-



1 ción de absorción efectuada a 65°C puede escribirse así:



La ecuación global del proceso puede escribirse así:



El grado de recuperación de azufre en forma de SO<sub>2</sub> es del 99 %. El grado de recuperación de amoníaco es del 95 %.

El agua expulsada está prácticamente libre de ácido sulfúrico y de metales pesados (menos de 1 ppm en peso de cada metal pesado). El sulfato magnésico sale inalterado, igual que en los ejemplos siguientes.

EJEMPLO 3 (Figura. 3)

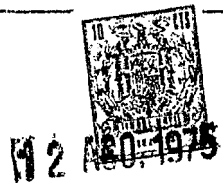
15 Caso de mezcla de 2 moles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0,8 moles de MeSO<sub>4</sub> con combustión de los sulfuros y destilación en dos columnas.

20 La solución sulfítica, que comprende 1,333 kmoles de NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub> y 1,333 kmoles de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, se lleva por la línea (4) al reactor (1) donde se pone en contacto a 70°C con el agua residual que contiene 2 kmoles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0,8 kmoles de MeSO<sub>4</sub>, llegada por la línea (2). El SO<sub>2</sub> liberado sale por el conducto (5). La cantidad es de 2,666 kmoles.

25 La solución neutra obtenida contiene 2 kmoles de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0,8 kmoles de MeSO<sub>4</sub>. Es retirada por la línea (6).

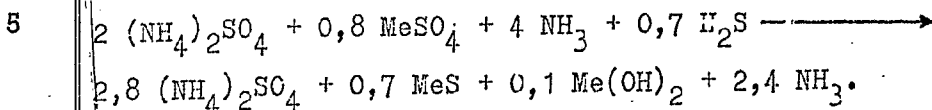
Esta solución se pone en contacto a 75°C en el reactor (20) con un condensado procedente de la primera columna de destilación (18a) por la línea (22). Este condensado contiene 4 kmoles de NH<sub>3</sub> y 0,7 kmoles de H<sub>2</sub>S.

30 Una parte de los metales precipita en forma de MeS y la otra parte en forma de hidróxidos Me(OH)<sub>2</sub>. En el ejemplo



1 tratado, los 7/8 de los metales precipitan en forma de MeS y  
1/8 en forma de Me(OH)<sub>2</sub>.

La ecuación estequiométrica de la reacción es la si-  
guiente:



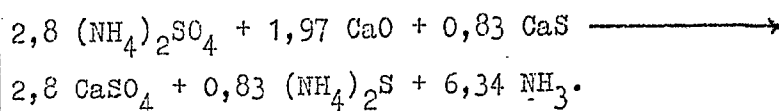
En el caso presente se ha utilizado exactamente la  
cantidad necesaria de H<sub>2</sub>S. Habría podido utilizarse un exceso  
de H<sub>2</sub>S, cuyo único efecto hubiera sido sobrecargar toda la  
10 parte anterior al tratamiento.

Los sulfuros e hidróxidos precipitados son filtrados  
en el filtro (26). La torta del filtro, lavada con agua depu-  
rada, es enviada por la línea (27) a un horno de tostación  
(28) alimentado de aire por la línea (42). El SO<sub>2</sub> diluido  
15 procedente de la combustión de los sulfuros (0,7 kmoles) es  
retirado por la línea (29) y unido a las otras corrientes de  
SO<sub>2</sub> diluido.

Los óxidos metálicos son retirados por la parte infe-  
rior del horno en forma de Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,4 kmoles) por la línea (30).

20 El filtrado del filtro (26) es conducido por la línea  
(23) al reactor de precipitación del CaSO<sub>4</sub> (7). Contiene 2,8  
kmoles de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 2,4 kmoles de NH<sub>3</sub>. La mezcla CaO - CaS  
procedente del horno de reducción (12) por la línea (8) contie-  
ne 1,97 kmoles de CaO y 0,83 kmoles de CaS.

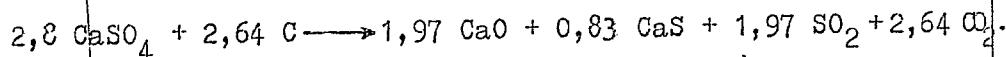
25 La reacción de precipitación efectuada a 75°C puede  
escribirse así:



30 La torta filtrada y lavada con agua depurada en el fi-  
ltro (10) es enviada por la línea (11) al horno de reducción



1 (12). Una cantidad determinada de carbono (2,64 kmoles) es  
llevada por la línea (13). La reacción de reducción efectuada  
a 1100°C es la siguiente:



5 El SO<sub>2</sub> diluido producido sale del horno por la línea  
(14) y se une a la corriente de SO<sub>2</sub> diluido llegada por la  
línea (29). La mezcla CaO - CaS es devuelta al reactor de  
precipitación (7) por la línea (8).

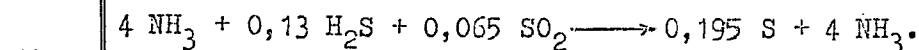
10 El filtrado del filtro (10) es enviado a la primera  
columna de destilación (18a) por la línea (17). Por la cabe-  
za de la columna (18a) se recupera el 84 % del H<sub>2</sub>S y el 50 %  
del NH<sub>3</sub> contenidos en la solución a destilar: es decir, 0,7  
kmoles de H<sub>2</sub>S y 4 kmoles de NH<sub>3</sub>, que son enviados por la lí-  
nea (22) al reactor de precipitación de los sulfuros (20).

15 Esta columna funciona a 115°C y es alimentada por  
su base con vapor de agua (línea 41a).

20 El fondo de la torre es enviado por la línea (31) a  
la segunda columna de destilación (18b) donde se recupera en  
las cabezas el resto del H<sub>2</sub>S y el NH<sub>3</sub>, es decir 0,13 kmoles  
de H<sub>2</sub>S y 4 kmoles de NH<sub>3</sub>. Esta última columna funciona a  
108°C y es alimentada con vapor por el conducto (41b).

El agua depurada es retirada por el fondo de la se-  
gunda columna de destilación a través de la línea (19).

25 Las cabezas de la segunda columna de destilación son  
enviadas por la línea (32) al reactor de producción de azu-  
fre (33). Una parte del SO<sub>2</sub> conducido por la línea (5) es des-  
viado por la línea (34) al reactor (33) (0,065 kmoles). En es-  
te reactor se produce a 150°C la siguiente reacción:



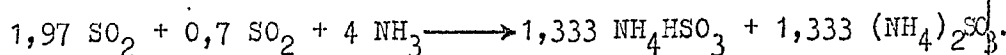
30



1 El-amoniaco que ha servido de catalizador para esta  
reacción escapa del reactor (33) por la línea (35) y es uti-  
lizado para la absorción en la torre (3).

5 Las corrientes reunidas de SO<sub>2</sub> diluido son conduci-  
das por la línea (36) hacia la base de esta torre de absor-  
ción (3).

La reacción de absorción efectuada a 70°C puede escri-  
birse así:



El líquido sulfítico así obtenido es conducido por la  
línea (4) al reactor de liberación de SO<sub>2</sub> (1) con objeto de  
cerrar el circuito.

15 El grado de recuperación en forma de SO<sub>2</sub> del S utili-  
zado es del 91,5 %. El grado de recuperación en forma de azu-  
fre elemental del S utilizado es del 7,5 %. El grado de recu-  
peración global del S es del 99 %.

El agua expulsada está prácticamente exenta de ácido  
sulfúrico y de metales pesados (menos de 1 ppm en peso).

20 EJEMPLO 3 bis

Si se repite el Ejemplo 3 pero realizando la destila-  
ción en una sola columna, se observa que la cantidad total de  
NH<sub>3</sub> en circulación se eleva a 25 kmoles (en lugar de 8 kmoles  
en el caso del Ejemplo 3), de los cuales 21 kmoles van hacia  
la precipitación de los sulfuros y 4 kmoles hacia la absorción  
25 del SO<sub>2</sub>. Este ejemplo demuestra claramente el interés de la  
destilación en dos columnas sucesivas.

EJEMPLO 4 (Figura 4)

30 El Ejemplo 4 se refiere al caso del tratamiento de so-  
luciones acuosas que contienen ácido sulfúrico y sulfatos me-  
tálicos, sin que se pretenda tostar los sulfuros e imponiéndolo-



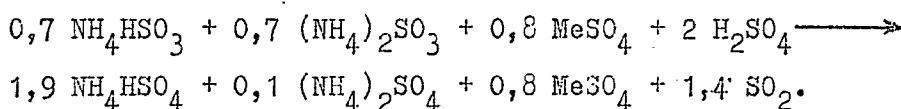
1 se una relación definida CaO - CaS en la reducción del CaSO<sub>4</sub>.  
En el ejemplo se ha realizado el caso 50 CaS - 50 CaO.

El balance se lleva a 2 kmoles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0,8 kmoles de MeSO<sub>4</sub>.

5 La distribución 50/50 entre CaO y CaS conduce a una distribución bien definida entre SO<sub>2</sub> y S como productos últimos recuperados.

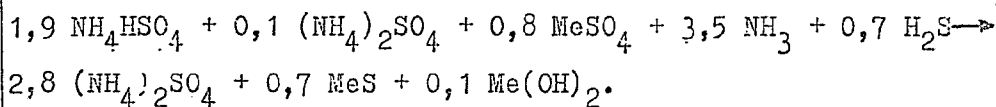
Una solución acuosa sulfítica que contiene 0,7 kmoles de NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub> y 0,7 kmoles de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> se lleva por la línea (4) al reactor (1) al mismo tiempo que el efluente a tratar que contiene 2 kmoles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0,8 kmoles de MeSO<sub>4</sub> (línea2).

La reacción que tiene lugar a 80°C es la siguiente:



El SO<sub>2</sub> liberado es retirado por la línea (5).

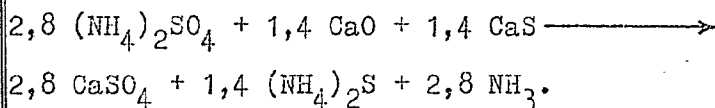
El líquido desprovisto del SO<sub>2</sub> es enviado por la línea (6) hacia el reactor de precipitación de sulfuros (20). Igualmente se introducen en este reactor 3,5 kmoles de NH<sub>3</sub> y 0,7 kmoles de H<sub>2</sub>S por las líneas (22) y (40). Los metales precipitan a 85°C según la reacción:

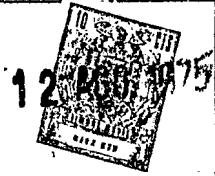


El precipitado se filtra y lava sobre el filtro (26).

La torta del filtro se extrae del proceso por la línea (27).

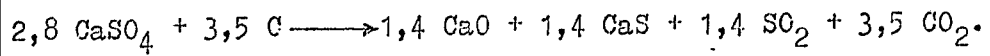
25 El filtrado es enviado por la línea (23) al reactor de precipitación de sulfatos (7). En este reactor que funciona a 90°C se introducen 1,4 kmoles de CaO y 1,4 kmoles de CaS por la línea (8). El CaSO<sub>4</sub> precipita según la reacción:





1 El precipitado se filtra y lava sobre el filtro (10) y después se envía por la línea (11) al horno de reducción (12).

5 La cantidad de carbono que llega por la línea (13) es regulada de forma tal que se produzca una mezcla 50/50 de CaO y CaS (a 1100°C):



10 La mezcla CaO - CaS es enviada al reactor (7). El SO<sub>2</sub> diluido escapa por la línea (14) hacia la columna de absorción (3).

El filtrado del filtro (10) es conducido por la línea (17) a la columna de destilación (18) alimentada con vapor de agua por el conducto 41.

15 En la cabeza de la columna de destilación se recuperan 5,6 kmoles de NH<sub>3</sub> y 1,4 kmoles de H<sub>2</sub>S. La columna de destilación funciona a 125°C.

20 Esta corriente se divide en dos partes: una parte que contiene 2,8 kmoles de NH<sub>3</sub> y 0,7 kmoles de H<sub>2</sub>S se dirige por la línea (22) al reactor de precipitación de los sulfuros (20). La otra parte, que contiene 2,8 kmoles de NH<sub>3</sub> y 0,7 kmoles de H<sub>2</sub>S, se dirige por la línea (32) al reactor de producción de azufre (33).

25 En este reactor que funciona a 140°C se introducen por la línea (34) 0,35 kmoles de SO<sub>2</sub>.

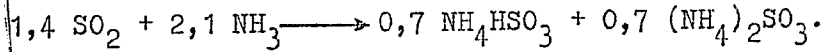
La reacción de producción de azufre se escribe así:  
$$2,8 \text{ NH}_3 + 0,7 \text{ H}_2\text{S} + 0,35 \text{ SO}_2 \longrightarrow 1,05 \text{ S} + 2,8 \text{ NH}_3.$$

30 El azufre es eliminado por la línea (38). La producción neta de SO<sub>2</sub>, es decir 1,05 kmoles, es eliminada por la línea (37).

El amoníaco recuperado en la cabeza del reactor (33)

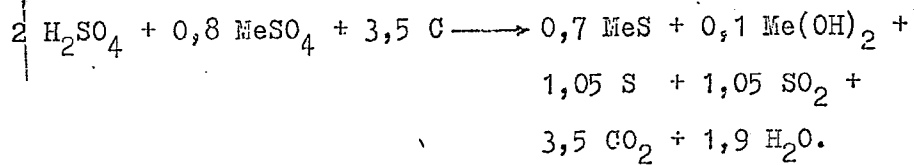


1 es dirigido en parte a la columna de absorción (3) por la línea (24). La cantidad es de 2,1 kmoles de NH<sub>3</sub>. La otra parte es enviada por la línea (40) al reactor de precipitación de sulfuros (20) (0,7 kmoles). La reacción de absorción efectuada a 40°C puede escribirse así:



La solución sulfítica recogida en la base de la torre de absorción es conducida por la línea (4) hacia el reactor (1) donde se pone en contacto con el efluente a tratar.

10 La ecuación global del proceso puede escribirse así:



El rendimiento de recuperación del S empleado es de:

- 15 - 37 % en forma de azufre
- 37 % en forma de SO<sub>2</sub>
- 25 % en forma de sulfuros metálicos.

El agua rechazada está prácticamente exenta de ácido sulfúrico y de metales pesados (menos de 1 ppm en peso de cada metal pesado).

EJEMPLO 5 (Figura 5)

El Ejemplo 5 permite ilustrar una variante del procedimiento en la que se oxida una parte de la solución sulfítica obtenida durante la absorción.

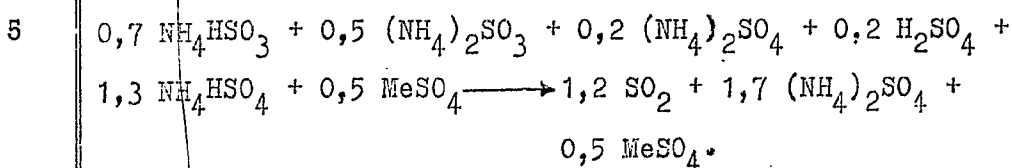
25 El caso tratado es el de una solución acuosa que contiene 0,2 kmoles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,3 kmoles de NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> y 0,5 kmoles de MeSO<sub>4</sub>, con combustión de los sulfuros metálicos producidos.

Una solución sulfítica que contiene 0,7 kmoles de NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>, 0,5 kmoles de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> y 0,2 kmoles de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

30



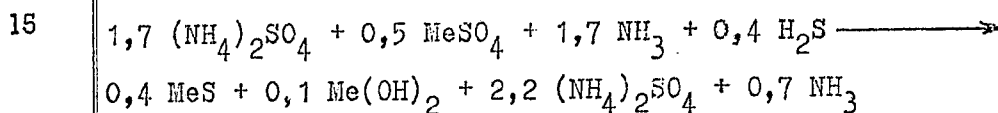
1 se lleva por la línea (4) al reactor (1) donde se hace reac-  
cionar con el afluente a tratar que contiene las cantidades  
indicadas anteriormente, llegado por la línea (2), siendo la  
ecuación de reacción la siguiente:



La temperatura de reacción es de 50°C.

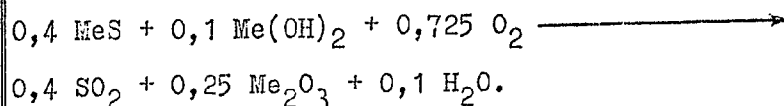
El SO<sub>2</sub> liberado escapa por la línea (5).

10 La solución resultante es enviada por la línea 6 al  
reactor de precipitación de sulfuros (20) donde se pone en con-  
tacto con una mezcla que contiene 1,7 kmoles de NH<sub>3</sub> y 0,4 kmo-  
les de H<sub>2</sub>S que llega por la línea (22). Los metales precipitan  
según la siguiente reacción:



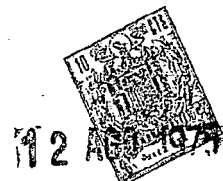
Esta reacción se efectúa a 55°C.

20 Los sulfuros son filtrados y lavados sobre el fil-  
tro (26) y después dirigidos por la línea (27) al horno de  
tostación de sulfuros (28) donde los metales son transforma-  
dos en óxidos según la siguiente reacción:



25 Se introduce aire por la línea (42). El SO<sub>2</sub> diluido  
escapa por la línea (29). Los óxidos son descargados por la  
línea (30).

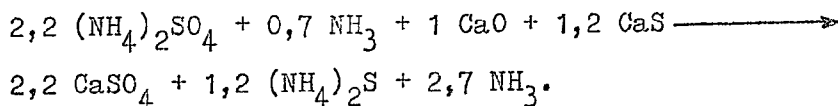
30 El filtrado del filtro (26) es dirigido por la lí-  
nea (23) hacia el reactor de precipitación de CaSO<sub>4</sub> (7) en el  
que se introduce igualmente por la línea (8) una mezcla de  
CaO y CaS procedente del horno de reducción (12) y que con-



1

tiene 1 kmol de CaO y 1,2 kmoles de CaS.

La reacción de precipitación puede escribirse así:

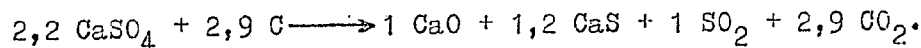


5

La reacción se efectúa a 70°C.

El CaSO<sub>4</sub> se filtra y lava sobre el filtro (10) y después se envía por la línea (11) al horno de reducción (12). En este horno se introducen igualmente 2,9 kmoles de carbono (13), lo que conduce a la reacción siguiente, efectuada en las proximidades de 1100°C:

10



El SO<sub>2</sub> diluido escapa por la línea (14). La mezcla CaO - CaS es devuelta al reactor (7) por la línea (8).

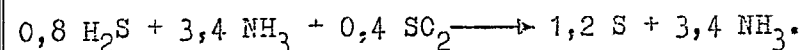
15

El filtrado del filtro (10) es enviado por la línea (17) a la columna de destilación (18). Esta columna funciona a 112°C. El vapor de destilación es introducido por la línea (41). En la cabeza de esta columna se recuperan 5,1 kmoles de NH<sub>3</sub> y 1,2 kmoles de H<sub>2</sub>S. Esta corriente se divide en dos partes: una parte, que contiene 1,7 kmoles de NH<sub>3</sub> y 0,4 kmoles de H<sub>2</sub>S, es enviada por la línea (22) al reactor (20) y la otra parte, que contiene 3,4 kmoles de NH<sub>3</sub> y 0,8 kmoles de H<sub>2</sub>S, es dirigida por la línea (32) al reactor (33).

20

El reactor (33) es igualmente alimentado con 0,4 kmoles de SO<sub>2</sub> (línea 34). La reacción que tiene lugar es la siguiente:

25



La temperatura de funcionamiento del reactor es de 160°C.

30

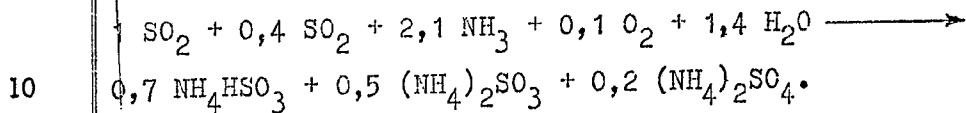
El azufre es evacuado del sistema por la línea (38).

El amoníaco que escapa por la parte superior se di-

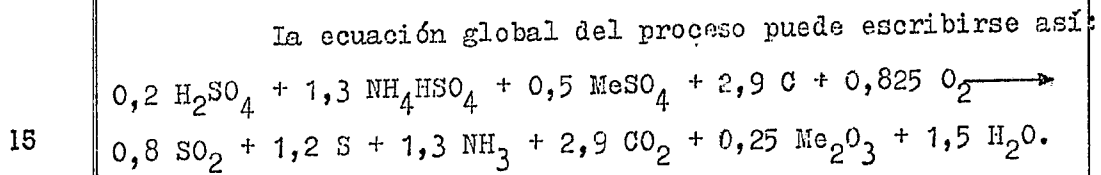


1 vide en dos corrientes: 1,3 kmoles constituyen la producción  
(25) y 2,1 kmoles son dirigidos hacia la absorción por la  
línea (24).

5 En la torre de absorción (3) convergen las diferen-  
tes corrientes de SO<sub>2</sub> diluido (líneas 14 y 29) y 2,1 kmoles  
de NH<sub>3</sub> (24). Igualmente se procede a una oxidación parcial  
por inyección de aire en la parte inferior (línea 43). La  
reacción efectuada a 70°C puede escribirse así:



Esta solución es enviada por la línea (4) al reac-  
tor (1).



El rendimiento de recuperación del S en forma de  
SO<sub>2</sub> es del 39,6 %.

El rendimiento de recuperación del S en forma de S  
es del 59,4 %.

20 El rendimiento de recuperación del NH<sub>3</sub> es del 95 %.

El agua expulsada está exenta de ácido sulfúrico.  
Contiene menos de 2 ppm de metales pesados.

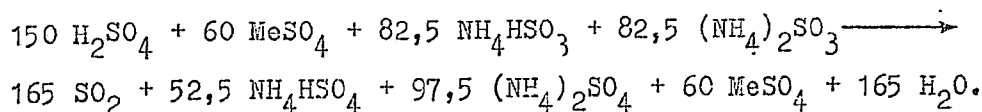
#### EJEMPLO 6 (Figura 6)

25 Se trata un agua residual sulfúrica que contiene  
150 kmoles de ácido sulfúrico y 60 kmoles de sulfatos metáli-  
cos (línea 51) con una solución sulfítica que contiene 82,5  
kmoles de sulfito ácido de amonio y 82,5 kmoles de sulfito  
neutro de amonio (línea 52) en el reactor (53). Se desprenden  
165 kmoles de SO<sub>2</sub> y se producen 52,5 kmoles de sulfato ácido  
30 de amonio y 97,5 kmoles de sulfato neutro de amonio (línea 55)

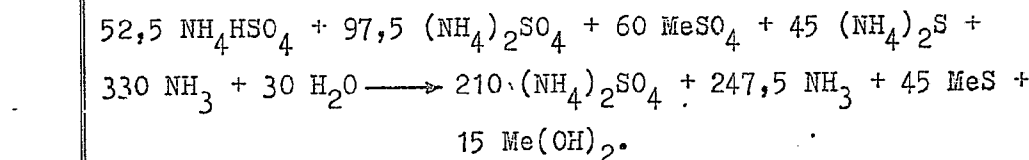
12 AGO



1 según la siguiente reacción:

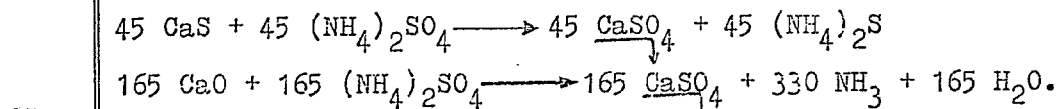


5 La solución resultante, desprovista del  $\text{SO}_2$  (línea 54), se pone en contacto en el reactor (56) con una solución que contiene 330 kmoles de  $\text{NH}_3$  y 45 kmoles de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (línea 57). Así precipitan los metales en forma de sulfuros e hidróxidos que son filtrados, lavados y extraídos del proceso (filtro 58). De esta forma se extraen 45 kmoles de sulfuros metálicos y 15 kmoles de hidróxidos metálicos (línea 60). La reacción de precipitación puede escribirse así:

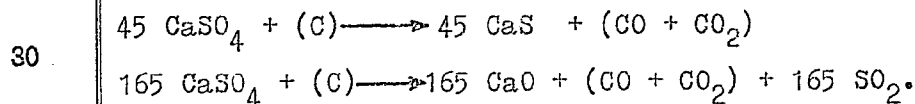


15 El filtrado (línea 61) es destilado en la columna (62) mediante vapor de agua (línea 63) y se extraen así 247,5 kmoles de  $\text{NH}_3$  (línea 64).

Después de la destilación, la solución que contiene esencialmente 210 kmoles de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  es enviada por la línea 20 65 al reactor 66 donde se pone en contacto con una mezcla que contiene 45 kmoles de  $\text{CaS}$  y 165 kmoles de  $\text{CaO}$ , con objeto de poner en juego simultáneamente las siguientes reacciones:



25 La torta de sulfato cálcico se filtra (filtro 67), se lava y se envía al horno de reducción (68) regulado para producir simultáneamente 165 kmoles de  $\text{CaO}$  y 45 kmoles de  $\text{CaS}$  (línea 69) según las siguientes reacciones:





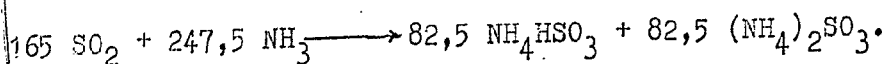
1

Por la línea 59 se introduce coque.

Los humos que contienen el  $\text{SO}_2$  producido en el horno son enviados por la línea 70 a una columna de absorción 71 alimentada con amoniaco por la línea 64.

5

La reacción de absorción puede escribirse así:



La solución sulfítica recogida en el fondo de la columna 71 es enviada al reactor 53 por la línea 52.

10

El filtrado del filtro 67 es destilado en la columna 72 con vapor de agua (línea 73). El efluente de cabezas que contiene  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{NH}_3$  es enviado por la línea 57 al reactor 56. El agua depurada sale de la base de la columna 72 por la línea 74.

15

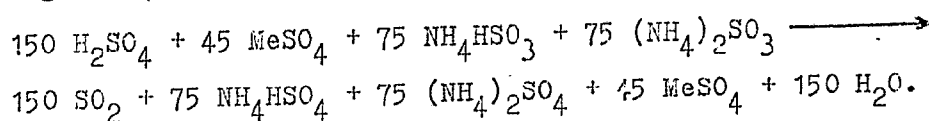
Este agua no contiene ácido sulfúrico. Los metales pesados están presentes en cantidades inferiores a 1 ppm en peso.

EJEMPLO 7 (Figura 6)

20

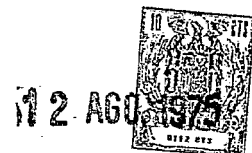
Se trata un agua residual sulfúrica que contiene 150 kmoles de ácido sulfúrico y 45 kmoles de sulfatos metálicos (línea 51) con una solución sulfítica que contiene 75 kmoles de sulfito ácido de amonio y 75 kmoles de sulfito neutro de amonio (línea 52) en el reactor (53). Se desprenden 150 kmoles de  $\text{SO}_2$  y se producen 75 kmoles de sulfato ácido de amonio y 75 kmoles de sulfato neutro de amonio (línea 55) según la reacción:

25

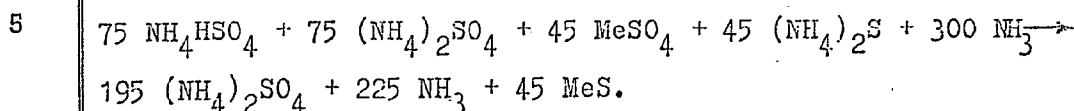


30

La solución resultante desprovista de  $\text{SO}_2$  se pone en contacto en el reactor (56) con una solución que contiene 300 kmoles de  $\text{NH}_3$  y 45 kmoles de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (línea 57). Así se

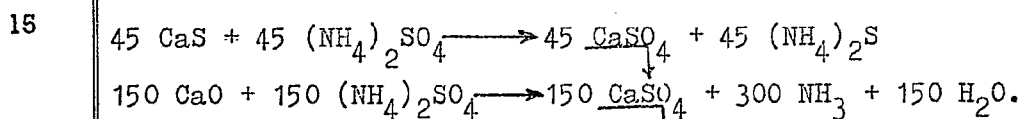


1 precipitan los metales en forma de sulfuros que son filtrados,  
lavados y extraídos del proceso (filtro 58). Así se extraen  
45 kmoles de sulfuros metálicos (línea 60). La reacción de  
precipitación puede escribirse así:

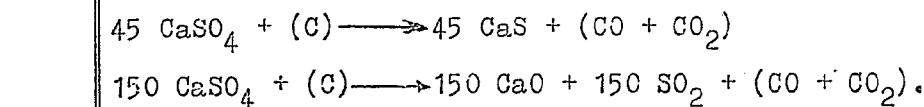


El filtrado (línea 61) es destilado en la columna  
(62) con vapor de agua (línea 63) y se extraen así 225 kmoles  
de amoníaco (línea 64).

10 Después de la destilación, la solución que contiene  
esencialmente 195 kmoles de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  es enviada al reactor  
66 donde se pone en contacto con una mezcla que contiene 45  
kmoles de CaS y 150 kmoles de CaO, con objeto de producir si-  
multáneamente las siguientes reacciones:

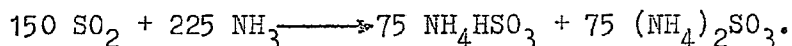


La torta de sulfato cálcico se filtra (filtro 67),  
se lava y se envía al horno de reducción (68) regulado pa-  
ra producir simultáneamente 150 kmoles de CaO y 45 kmoles  
de CaS (línea 69) según la reacción:

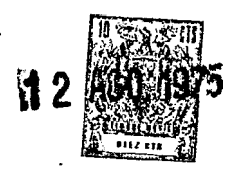


Los humos que contienen el  $\text{SO}_2$  producido en el hor-  
no son enviados por la línea 70 a una columna de absorción  
25 71, alimentada con amoníaco por la línea 64.

La reacción de absorción puede escribirse así:



La solución sulfítica recogida en la base de la co-  
lumna 71 es enviada al reactor 53 por la línea 52. El filtra-  
do del filtro 67 es destilado en la columna 72 mediante vapor  
30

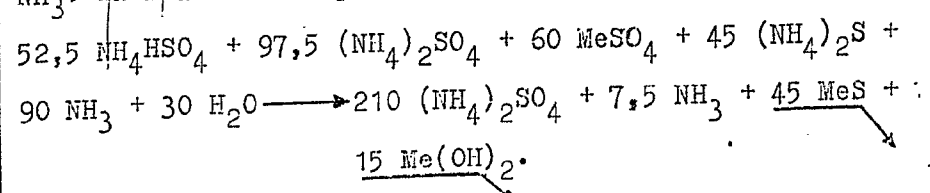


1 de agua (línea 73). El efluente de cabezas que contiene H<sub>2</sub>S  
 y NH<sub>3</sub> es enviado por la línea 57 al reactor 56. El agua de-  
 purada sale de la base de la columna 72 por la línea 74. Ya  
 no contiene ácido sulfúrico y está prácticamente desprovista  
 5 de metales pesados (menos de 1 ppm en peso de cada metal).

EJEMPLO 8

Se repiten las operaciones del Ejemplo 6.

10 Sin embargo, para asegurar la precipitación de los  
 sulfuros metálicos en el reactor 56, se utiliza una solución  
 que contiene 45 kmoles de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S y solamente 90 kmoles de  
 NH<sub>3</sub>. La reacción de precipitación puede escribirse así:



15 El filtrado de sulfuros ya no contiene NH<sub>3</sub> en can-  
 tidades notables y por lo tanto no es destilado. Las restan-  
 tes operaciones se prosiguen como en el Ejemplo 6.

20 Durante la segunda destilación en la columna 72,  
 se recuperan en cabeza 337,5 kmoles de NH<sub>3</sub> y 45 kmoles de  
 H<sub>2</sub>S. Esta corriente se separa por destilación en un destilado  
 que contiene 45 kmoles de H<sub>2</sub>S y 90 kmoles de NH<sub>3</sub> utilizado  
 para la precipitación y un residuo que contiene 247,5 kmoles  
 de NH<sub>3</sub> utilizado para la absorción del SO<sub>2</sub> en la columna 71.

25 El agua residual está prácticamente exenta de áci-  
 do sulfúrico y metales pesados (menos de 1 ppm en peso de ca-  
 da metal).

En resumen, la Patente de Invención que se solici-  
 ta deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

30 1. Un procedimiento de tratamiento de un agua resi-



1 dual que contiene ácido sulfúrico, con objeto de recuperar el  
azufre en forma de dióxido de azufre y eventualmente en for-  
ma de azufre elemental, caracterizado porque: (a) se hace  
5 reaccionar el agua residual con una solución acuosa de sulfi-  
to amónico y se separa de la solución el dióxido de azufre  
formado, (b) se hace reaccionar óxido cálcico con la solución  
resultante de la etapa (a) con objeto de precipitar los iones  
sulfato en forma de sulfato cálcico y formar una solución  
acuosa de amoniaco, (c) se vaporiza el amoniaco de la solu-  
10 ción acuosa, (d) se reduce el sulfato cálcico mediante carbo-  
no para formar óxido cálcico y un gas que contiene dióxido  
de azufre, (e) el amoniaco procedente de la etapa (c) se po-  
ne en contacto con el gas que contiene el dióxido de azufre  
y con agua, con objeto de formar una solución acuosa de sul-  
15 fito amónico, (f) se devuelve por lo menos una parte de di-  
cha solución acuosa a la etapa (a) y (g) se devuelve a la  
etapa (b) por lo menos una parte del óxido cálcico obtenido  
en la etapa (d).

20 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en  
el que, durante la etapa (b), se utiliza una mezcla de óxido  
cálcico y sulfuro cálcico y en el que, durante la etapa (d),  
solo se reduce parcialmente el sulfato cálcico con objeto de  
obtener una mezcla de óxido cálcico y sulfuro cálcico, se  
devuelve esta mezcla a la etapa (b) para obtener, como pro-  
25 ductos de esta etapa (b), sulfato cálcico y una solución  
acuosa en la que el amoniaco se encuentra por lo menos en  
parte en forma de sulfuro amónico, se calienta esta solución  
para obtener un gas que contiene amoniaco y sulfuro de hidró-  
geno y se hace reaccionar por lo menos una parte de este gas  
30 con una parte por lo menos del dióxido de azufre formado en



1 la etapa (a), para producir azufre y liberar el amoniaco y  
se envía este amoniaco, por lo menos en parte, a la etapa (e).

5 3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en  
el que el agua residual contiene a la vez ácido sulfúrico y  
sulfato amónico.

10 4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1  
a 3, en el que el agua residual contiene también por lo me-  
nos un sulfato soluble de metal pesado y donde se trata el  
agua residual procedente de la etapa (a) con sulfuro de hidró-  
geno y/o amoniaco y se separan los precipitados formados del  
agua residual que se envía a continuación a la etapa (b) del  
procedimiento.

15 5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, en  
el que el sulfuro de hidrógeno es introducido en forma de  
sulfuro amónico.

20 6. Un procedimiento según las Reivindicaciones 4 y  
5, en el que se utiliza sulfuro de hidrógeno o sulfuro amóni-  
co y a continuación se tuestan los sulfuros metálicos forma-  
dos, con objeto de formar dióxido de azufre que se utiliza  
en el procedimiento.

25 7. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1  
a 6, en el que, al final de la etapa (b), se separa el sul-  
fato cálcico de la solución acuosa de amoniaco por filtración  
y se envía solamente la solución acuosa a la etapa (c).

30 8. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1  
a 6, en el que, al final de la etapa (b), se vaporiza el amo-  
niaco directamente a partir de la mezcla de sulfato cálcico  
y solución acuosa de amoniaco.

9. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1  
a 8, en el que se oxida parcialmente la solución de sulfito

12 AGO. 1973



1 amónico de la etapa (e) antes de devolverla a la etapa (a).

5 10. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que la mezcla de óxido cálcico y sulfuro cálcico de la etapa (b) corresponde a una relación molar  $CaS/CaO$  de 0,1 a 10.

10 11. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que el agua residual contiene por lo menos un sulfato soluble de un metal cuyo sulfuro es insoluble en presencia de amoniaco libre, la solución acuosa obtenida como producto de la etapa (b) es destilada en vapor de agua en dos etapas para recoger una primera corriente de amoniaco rica en sulfuro de hidrógeno y a continuación una segunda corriente de amoniaco pobre en sulfuro de hidrógeno, la primera corriente es utilizada para precipitar dicho sulfato soluble contenido en el agua residual y la segunda corriente se hace reaccionar con dióxido de azufre para producir azufre.

15 12. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el agua residual contiene además por lo menos un sulfato de un metal pesado, caracterizado por:

20 a) hacer reaccionar el agua residual con una solución acuosa de por lo menos un sulfito amónico para liberar dióxido de azufre gaseoso que se separa y transformar la solución de ácido sulfúrico en una solución de por lo menos un sulfato amónico;

25 b) tratar la solución obtenida en la etapa (a) con amoniaco y sulfuro de hidrógeno, siendo la cantidad de sulfuro de hidrógeno como máximo igual a la necesaria para precipitar los metales en forma de sulfuros y siendo la cantidad de amoniaco por lo menos igual a la necesaria para mantener un exceso de amoniaco libre después de la precipitación

30

12



- 1 de los metales;
- c) separar los metales precipitados en forma de sulfuros y, dado el caso, de hidróxidos;
- 5 d) tratar la solución restante, que contiene ácido sulfúrico esencialmente en forma de sulfato neutro de amonio, con una mezcla de CaO y CaS, siendo la cantidad de CaS aproximadamente la necesaria para la producción del sulfuro de hidrógeno necesario en la etapa (b) y siendo la cantidad total de CaO + CaS por lo menos igual a la necesaria para precipitar el sulfato amónico en forma de sulfato cálcico;
- 10 e) separar el sulfato cálcico precipitado de la solución restante;
- 15 f) tratar el sulfato cálcico con carbono a una temperatura de reducción, estando escogida la cantidad de carbono de forma que suministre la cantidad total de CaS - CaO definida en el punto (d) y siendo la proporción de CaS la definida en el punto (d); se separa un gas que contiene dióxido de azufre y se envía la mezcla de CaS + CaO a la
- 20 etapa (d);
- g) expulsar el sulfuro de hidrógeno y el amoniaco de la solución obtenida en la etapa (e) y devolver a la etapa (b) el sulfuro de hidrógeno y por lo menos una parte del amoniaco y
- 25 h) tratar el gas que contiene dióxido de azufre, obtenido en la etapa (f), con amoniaco para producir una solución de sulfito ácido y sulfito neutro de amonio que se devuelve a la etapa (a).

30 13. Un procedimiento según la Reivindicación 12, en el que, entre las etapas (c) y (d), se expulsa el amoniaco



1 libre de la solución y se envía este amoniaco a la etapa (h)  
para absorber el dióxido de azufre.

5 14. Un procedimiento según la Reivindicación 12,  
en el que la etapa (g) es realizada en dos tiempos, propor-  
cionando el primero una mezcla de sulfuro de hidrógeno y  
amoniaco que se devuelve a la etapa (b) y dando el segundo  
amoniaco que se envía a la etapa (h).

10 15. Un procedimiento según la Reivindicación 12,  
en el que se utiliza, en la etapa (a), una mezcla práctica-  
mente equimolecular de sulfito neutro y sulfito ácido de  
amonio.

15 16. Un procedimiento según la Reivindicación 12,  
en el que la cantidad de sulfuro de hidrógeno en la etapa (b)  
es igual a la necesaria para precipitar los metales pesados  
en forma de sulfuros.

20 17. Un procedimiento según las Reivindicaciones 4  
a 16, en el que el sulfato metálico es un sulfato de hierro,  
cobalto, níquel, vanadio, aluminio, cadmio, cromo, cobre, man-  
ganeso, estaño o cinc.

25 18. Se reivindica por ultimo como objeto sobre  
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE UN AGUA RESIDUAL.

30

30



12 AGO 1975

1                                    Todo conforme queda descrito y reivindica-  
do en la presente memoria descriptiva que consta de treinta  
y nueve páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 12 de Agosto 1.975

5                                    BERNARDO UNGRIA

P.P.

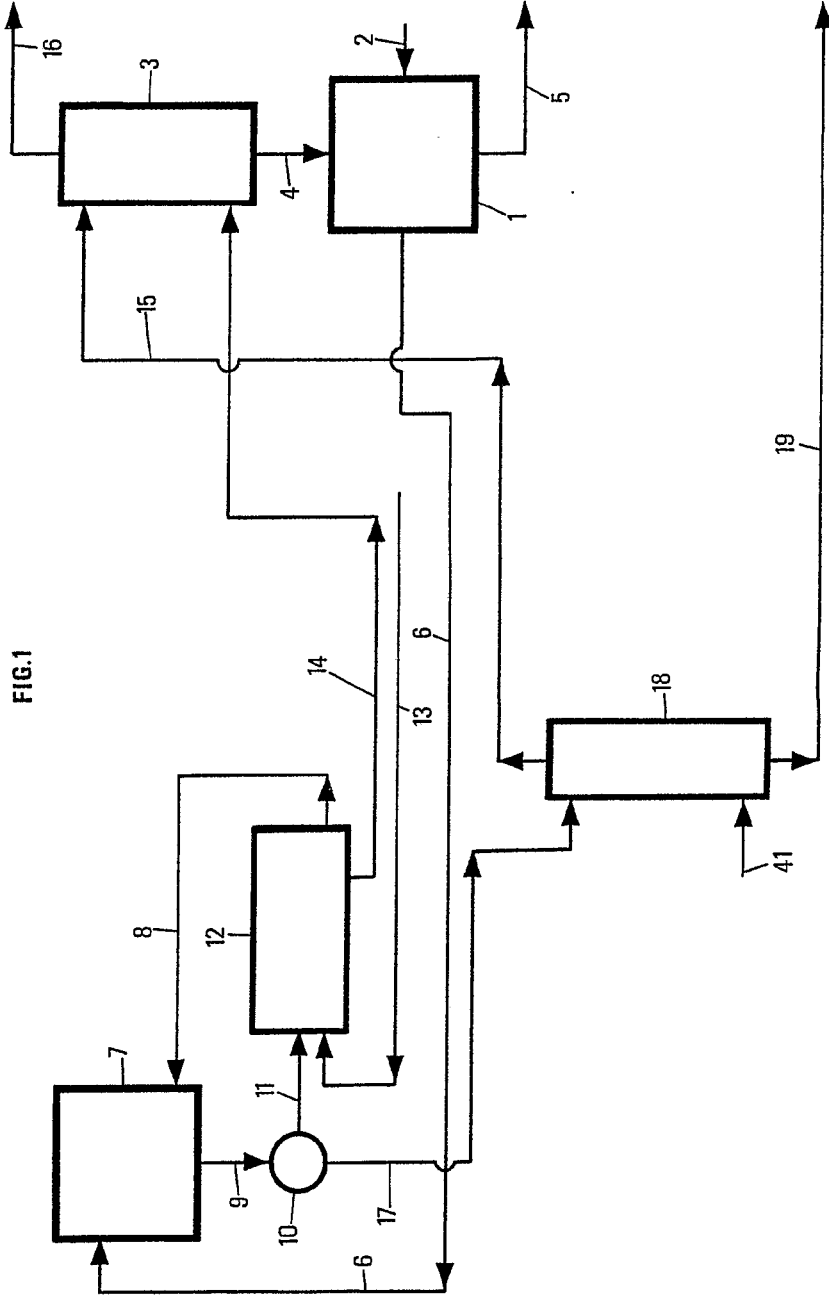
10

15

20

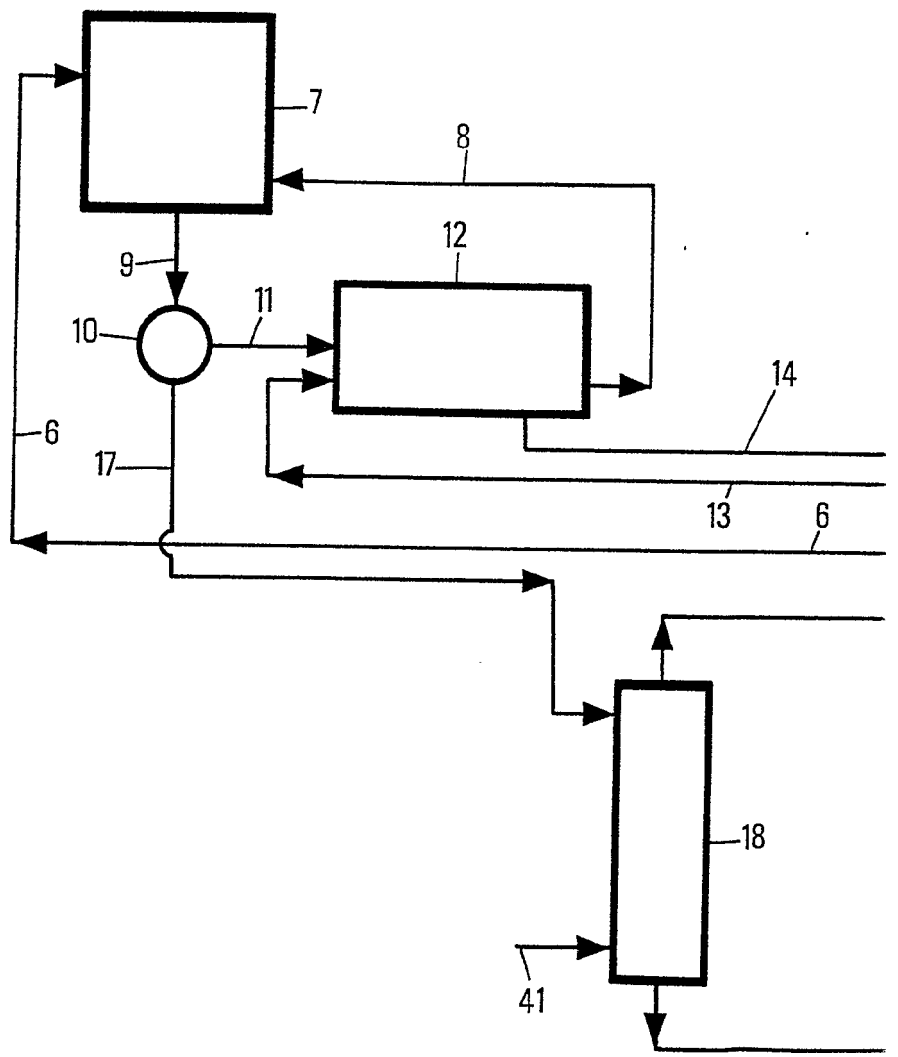
25

30



ESCALA VARIABLE  
MADRID, 12 DE agosto DE 1925  
BERNABO UNGRIA

FIG.1



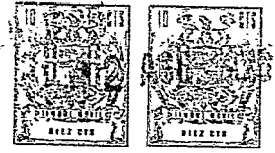
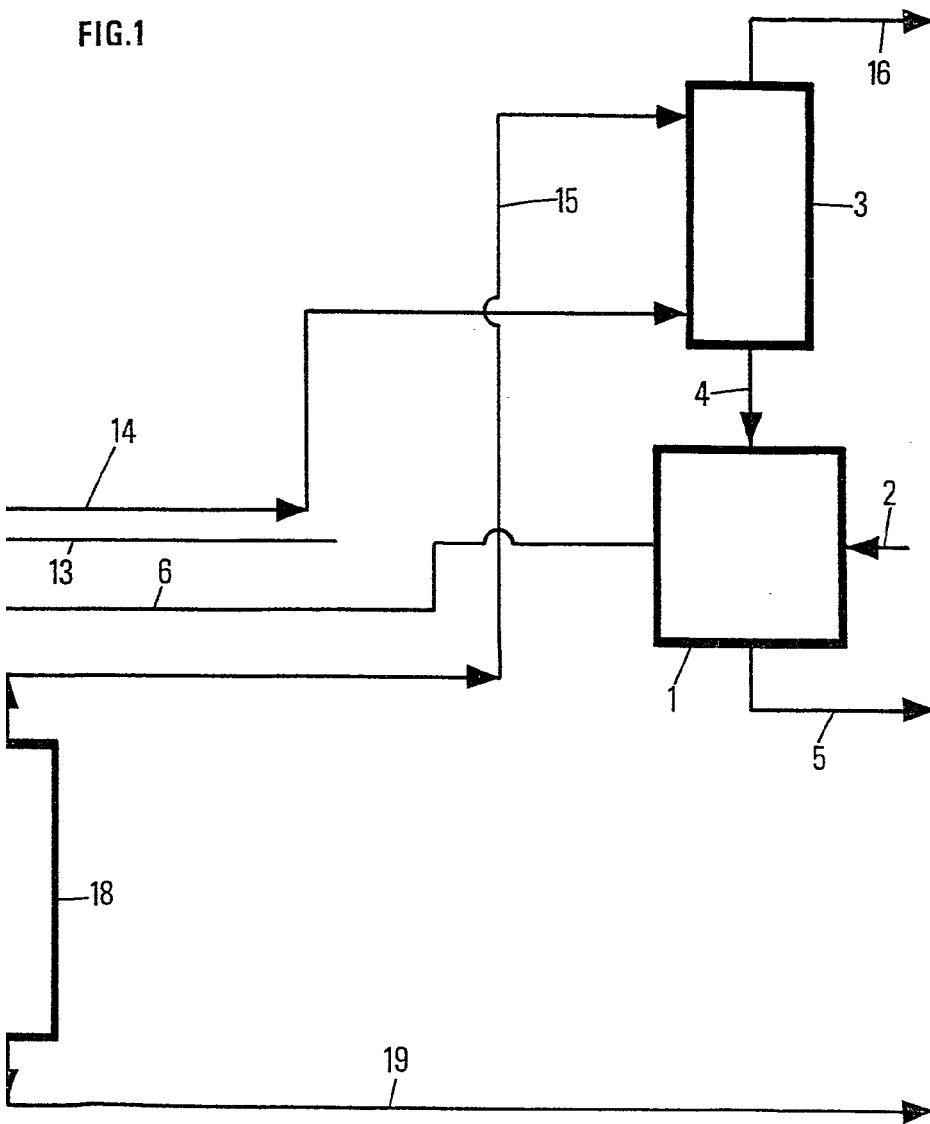


FIG.1



ESCALA VARIABLE  
MADRID, 12 DE agosto DE 1975  
BERNARDO UNGRÍA  
P. A.

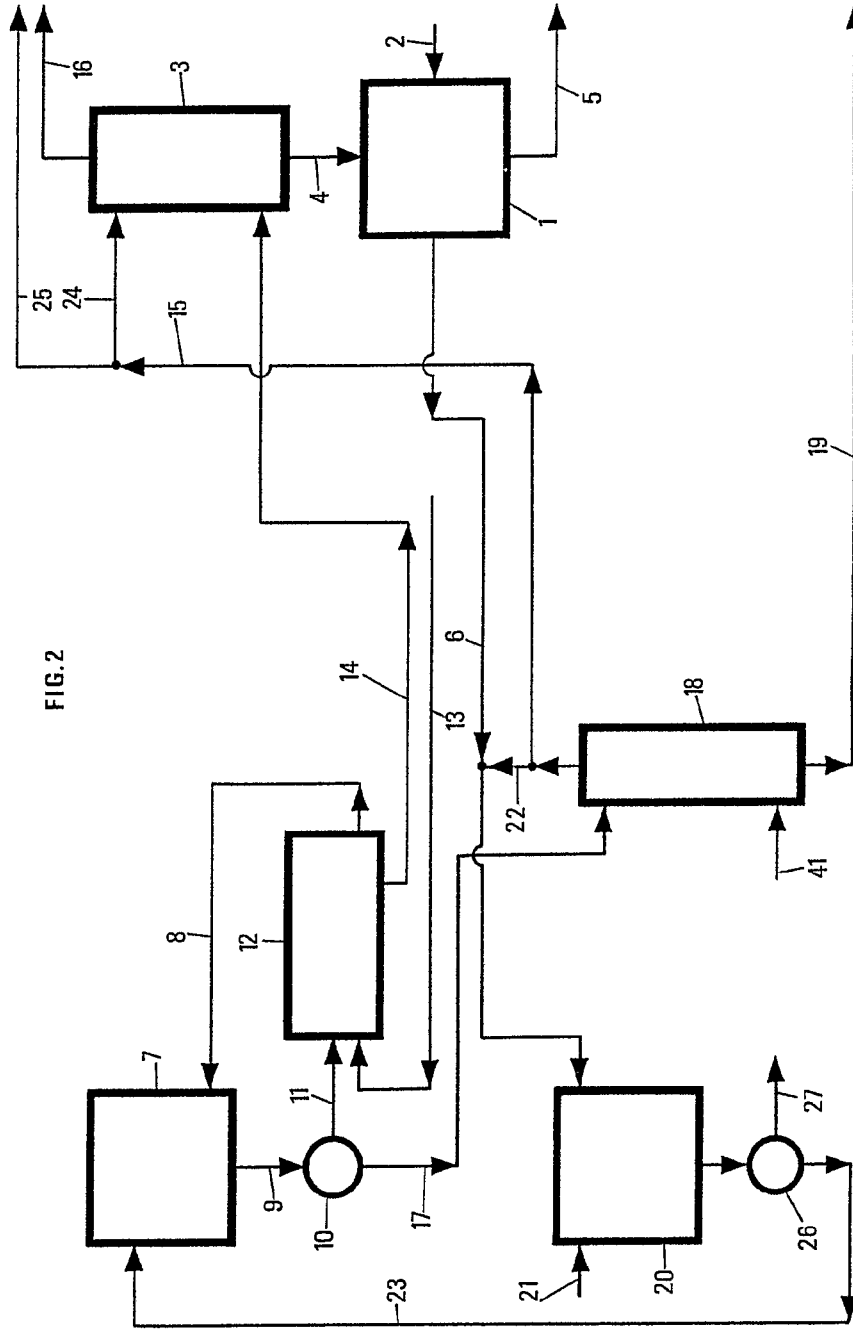


FIG. 2

ESCALA VARIABLE  
MADRID, 12 DE AGOSTO DE 1925  
BERNARDO UNGERÍA  
P. P.

FIG. 2

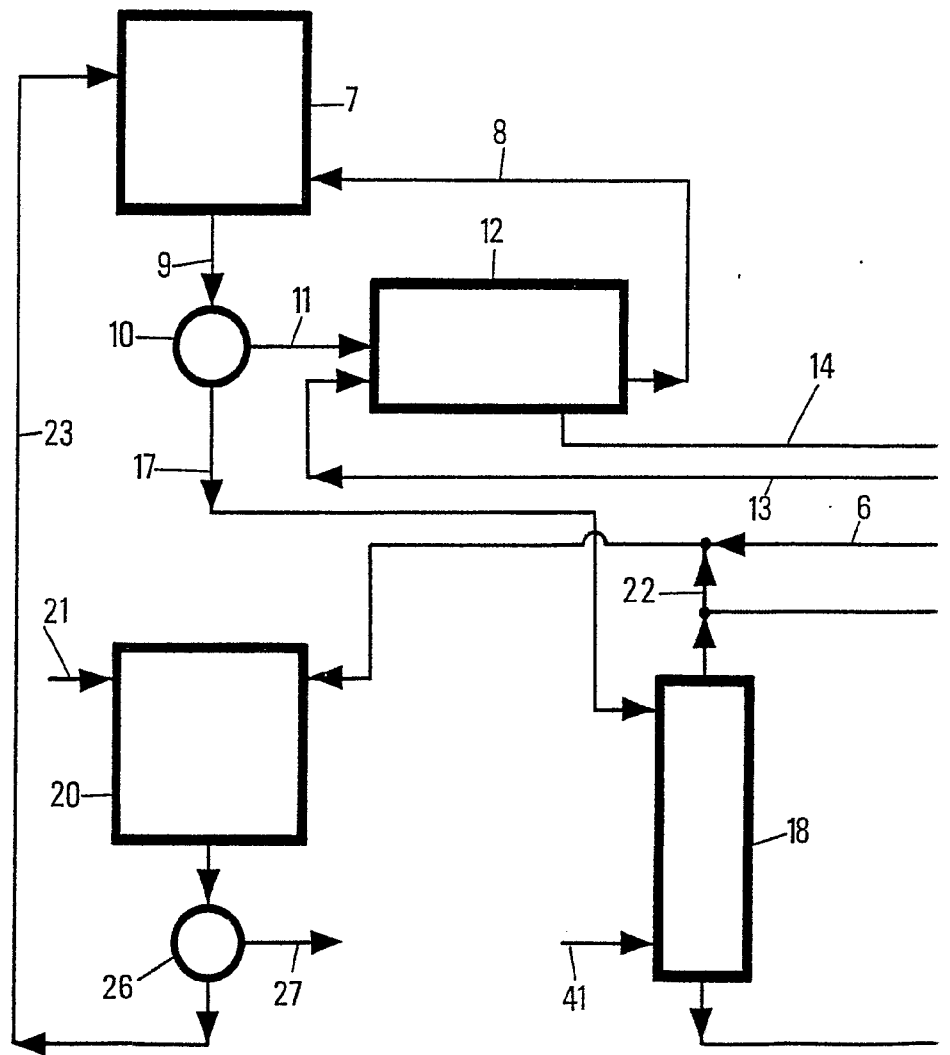
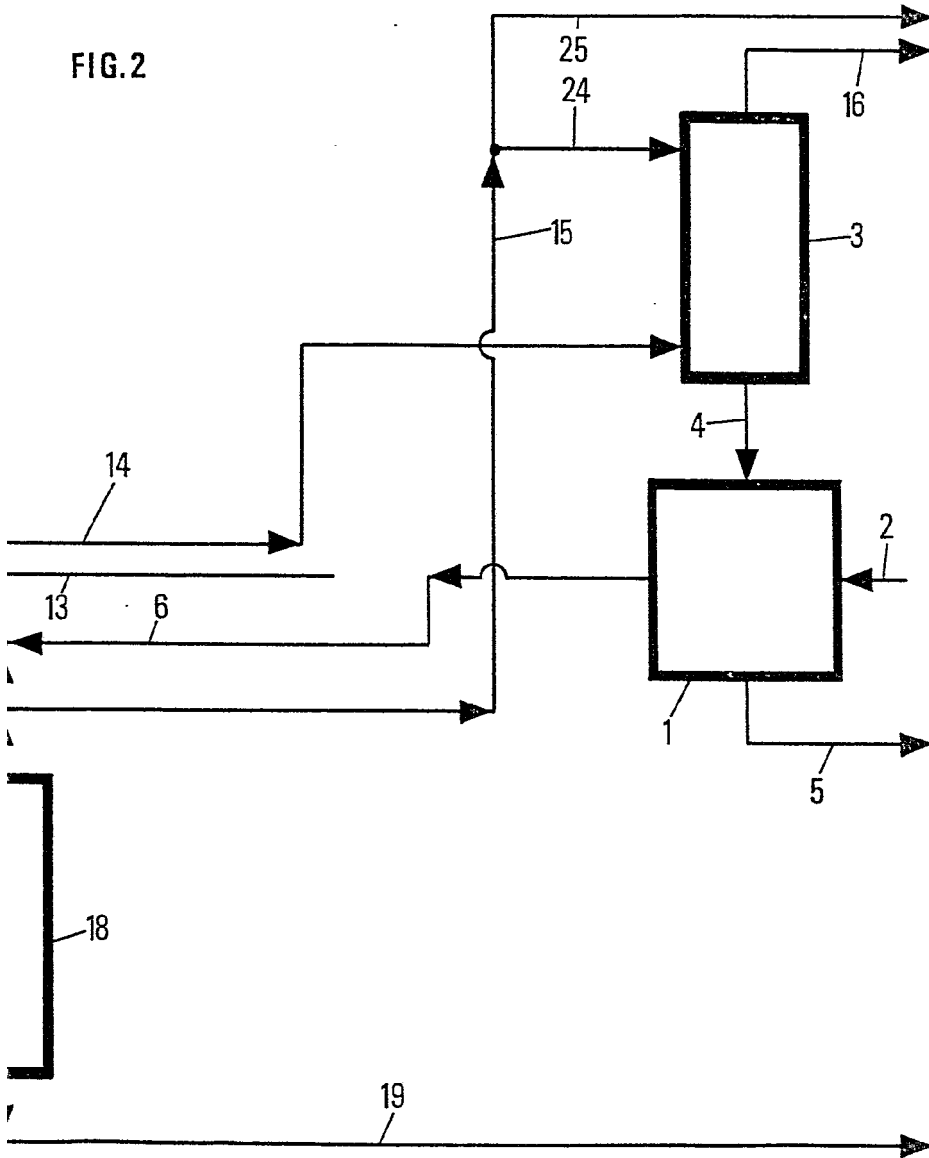




FIG.2



ESCALA VARIABLE  
MADRID, 12 DE agosto DE 1975  
BERNARDO UNGRÍA  
P. E.

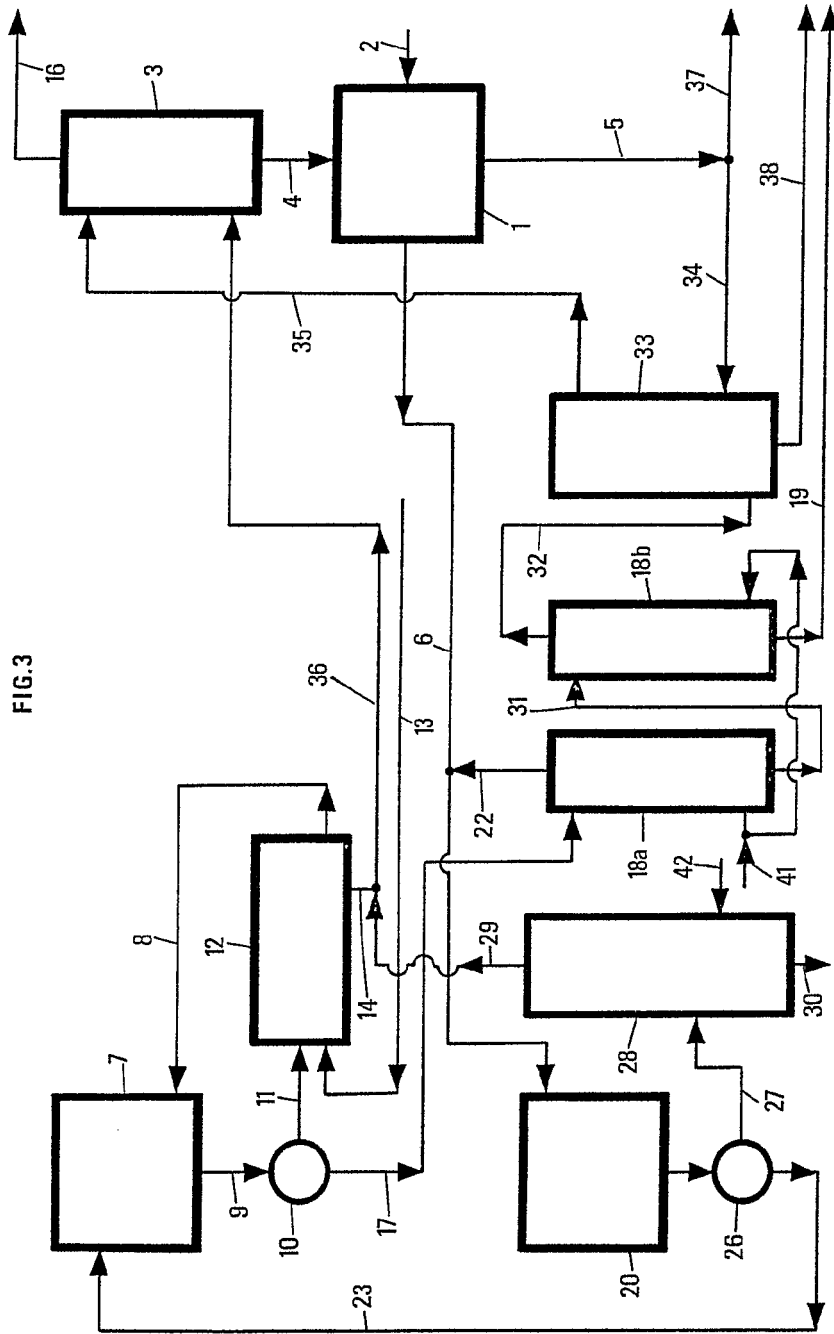
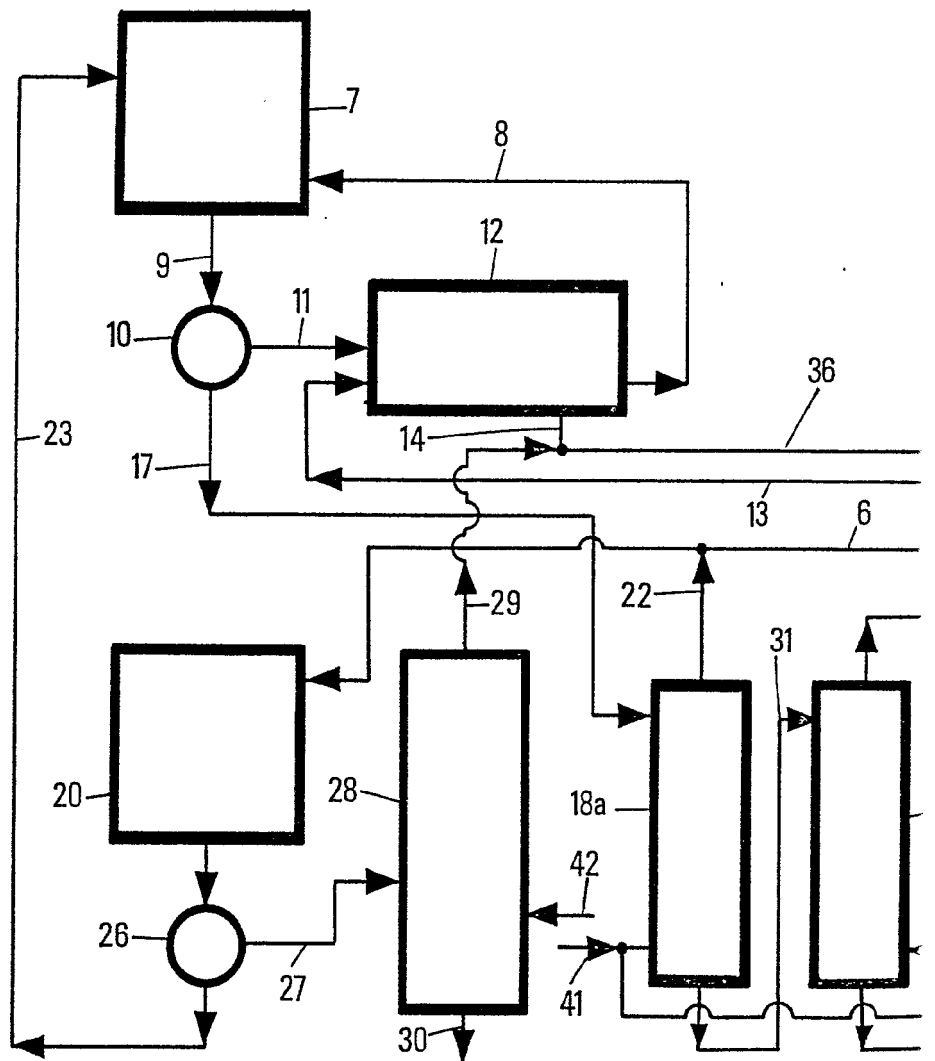


FIG. 3

ESCALA VARIABLE  
MADRID, 12 DE AGOSTO DE 1975  
BERNARDO UNGER  
P.R.  
*[Signature]*

FIG.3



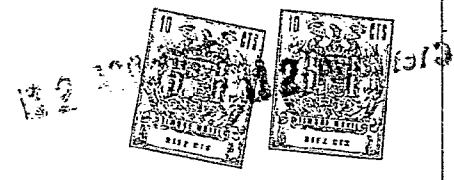
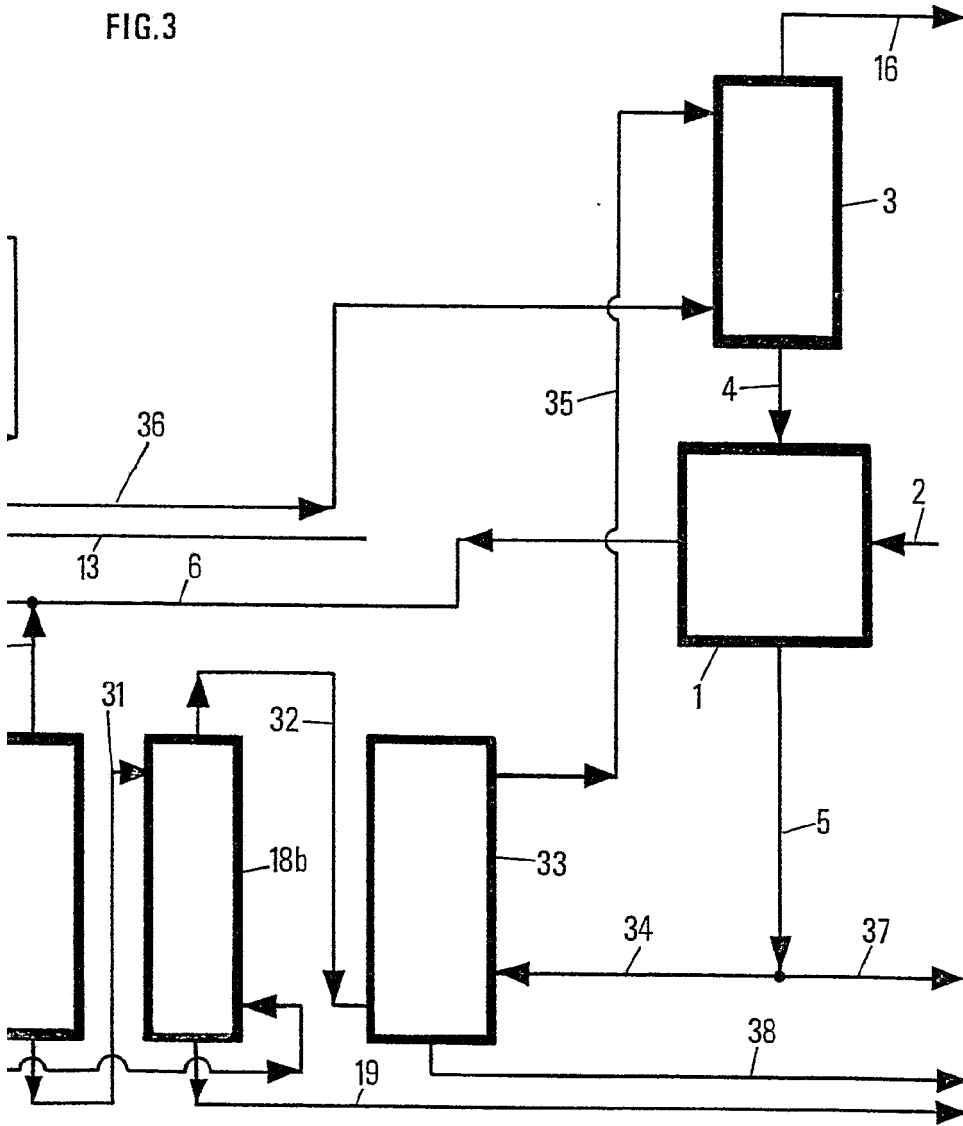


FIG.3



ESCALA VARIABLE  
MADRID, 12 DE agosto DE 1975  
BERNARDO UNGER  
P.E.

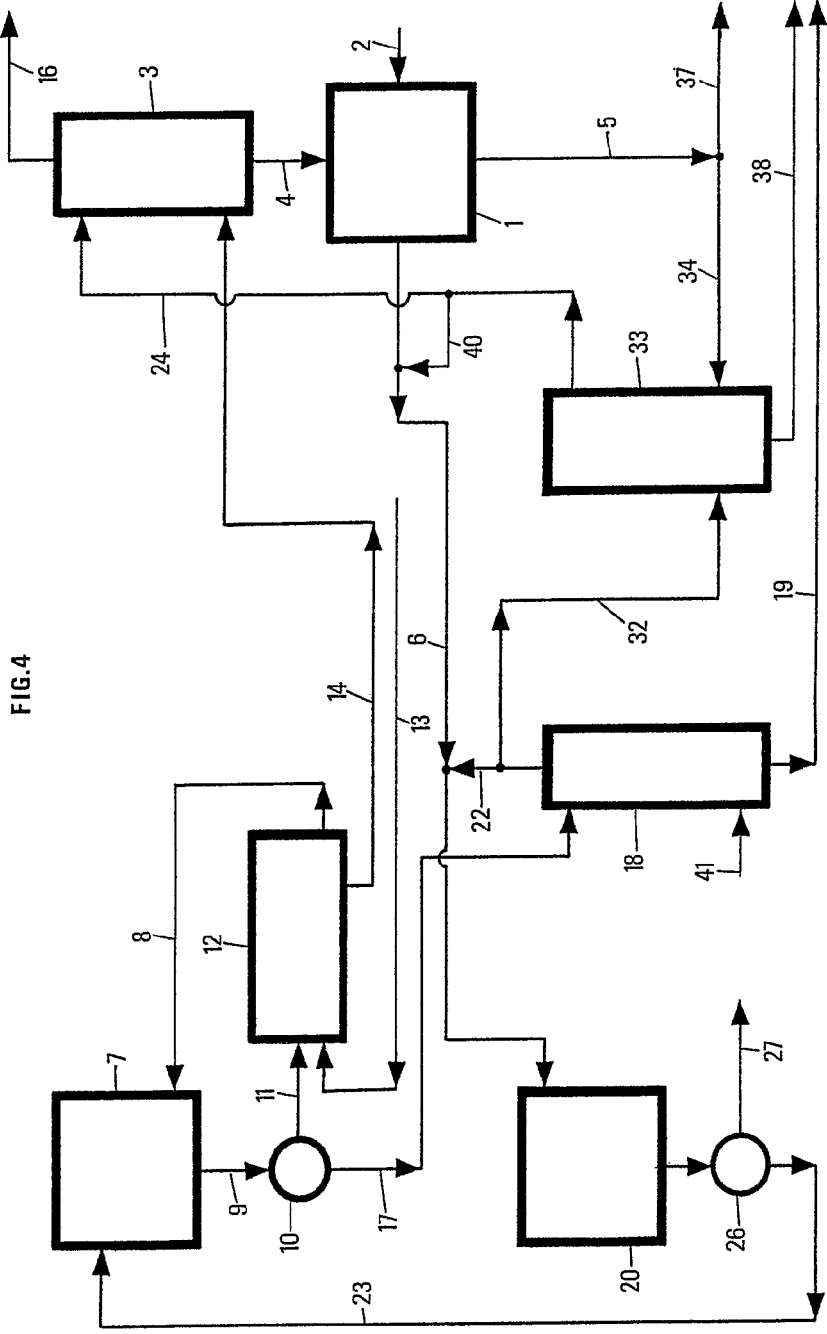


FIG. 4

ESCALA VARIABLE  
MADRID, 12 DE AGOSTO DE 1975  
BERNARDO USCAJA  
P. E.

FIG.4

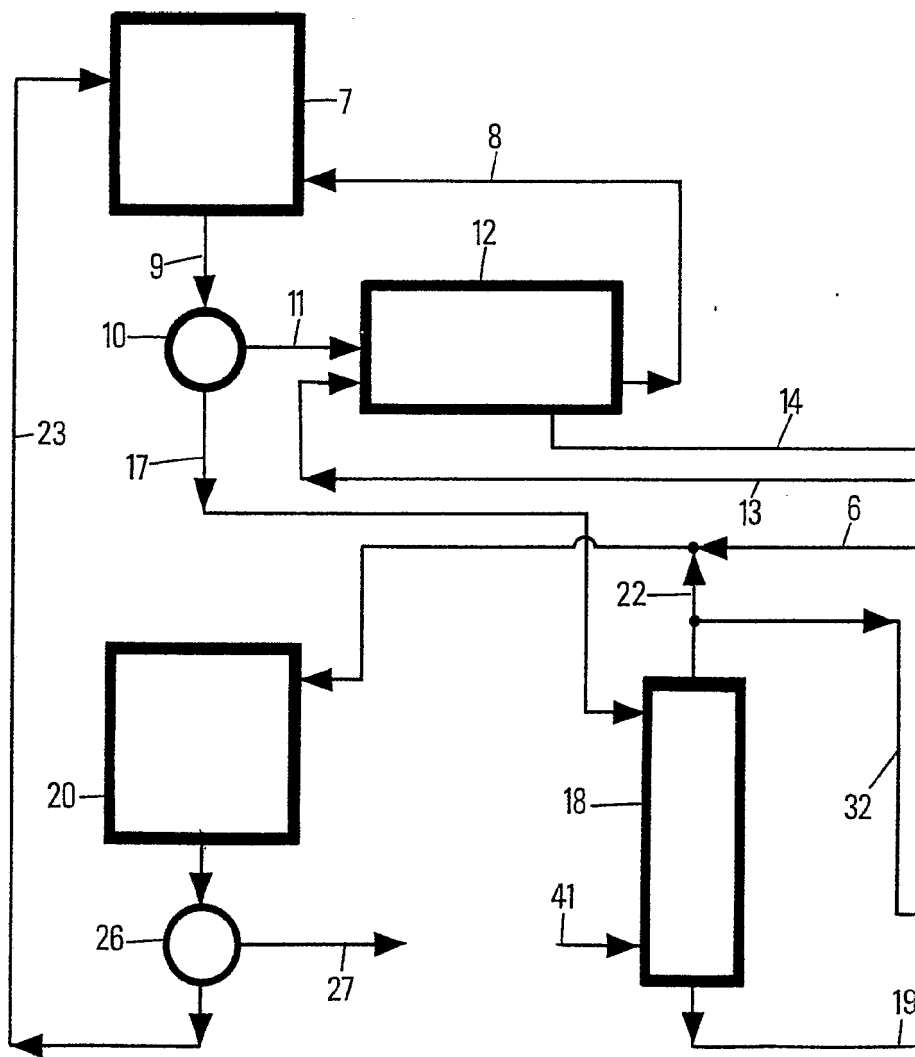
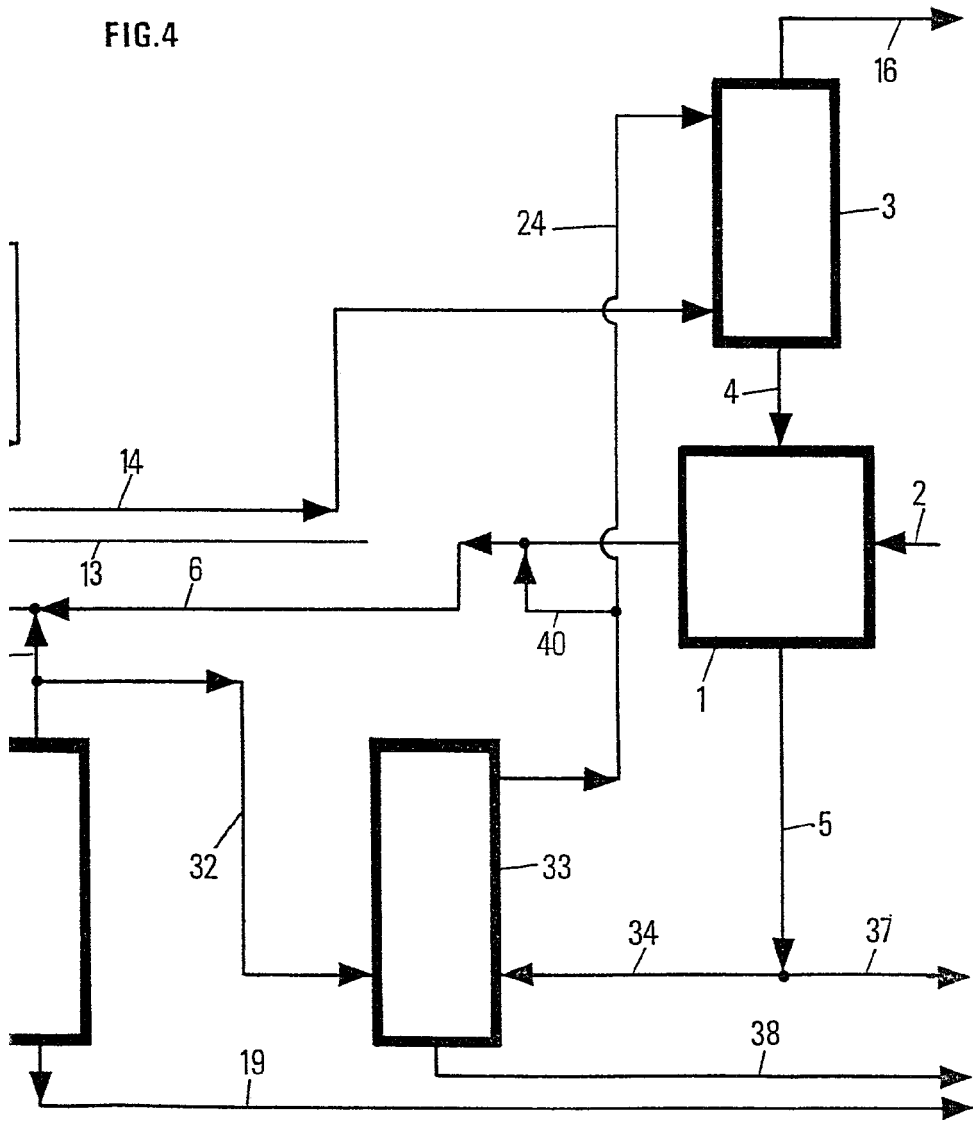




FIG.4



ESCALA VARIABLE  
MADRID, 12 DE agosto DE 1975  
BERNARDO UNGRIS  
P. 2.

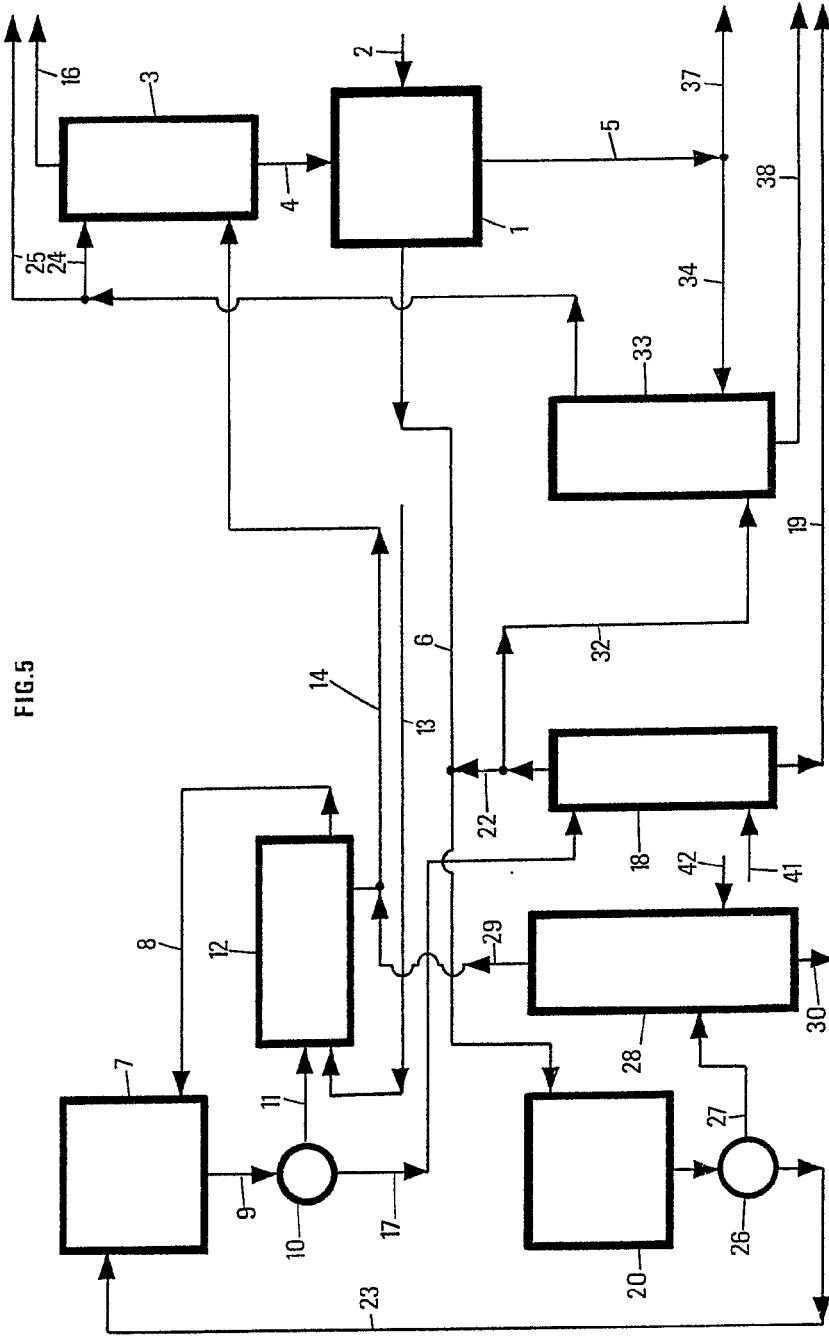


FIG. 5

ESCA' 12  
MADRID 12 agosto. DE 1975.  
BERNARDO UNGER

FIG.5

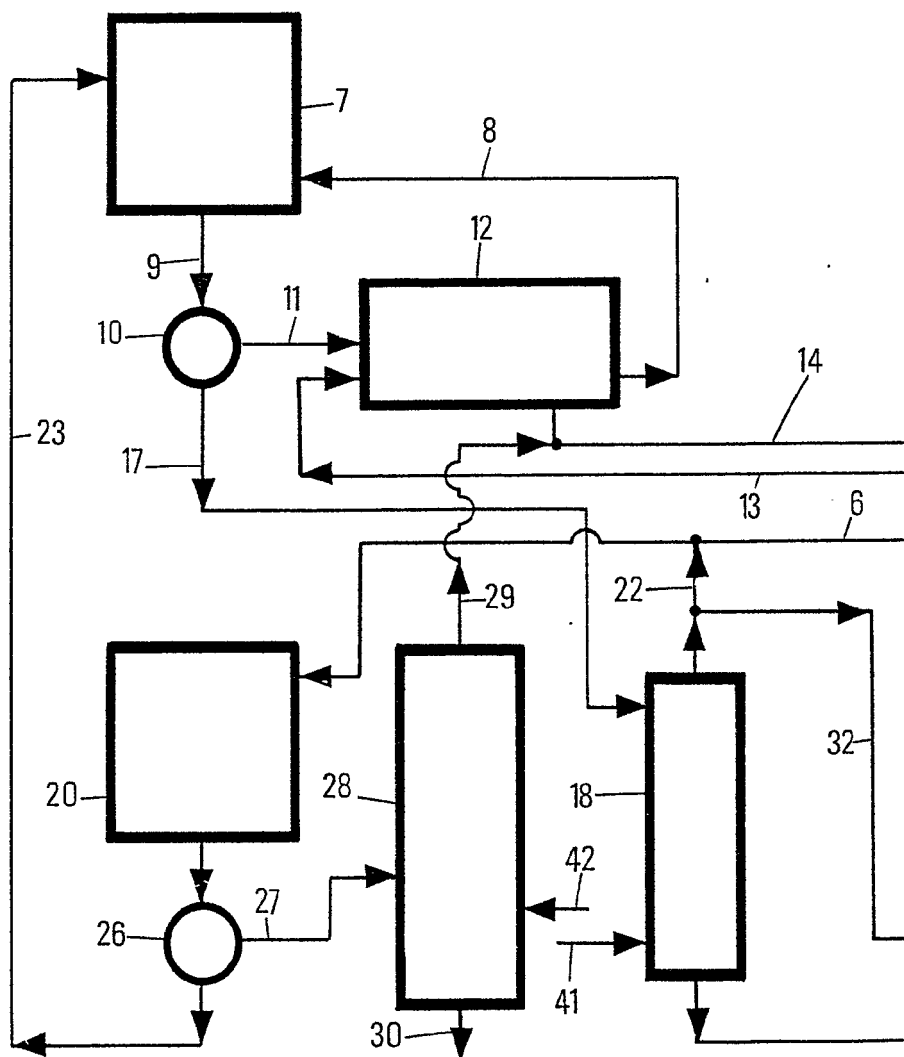
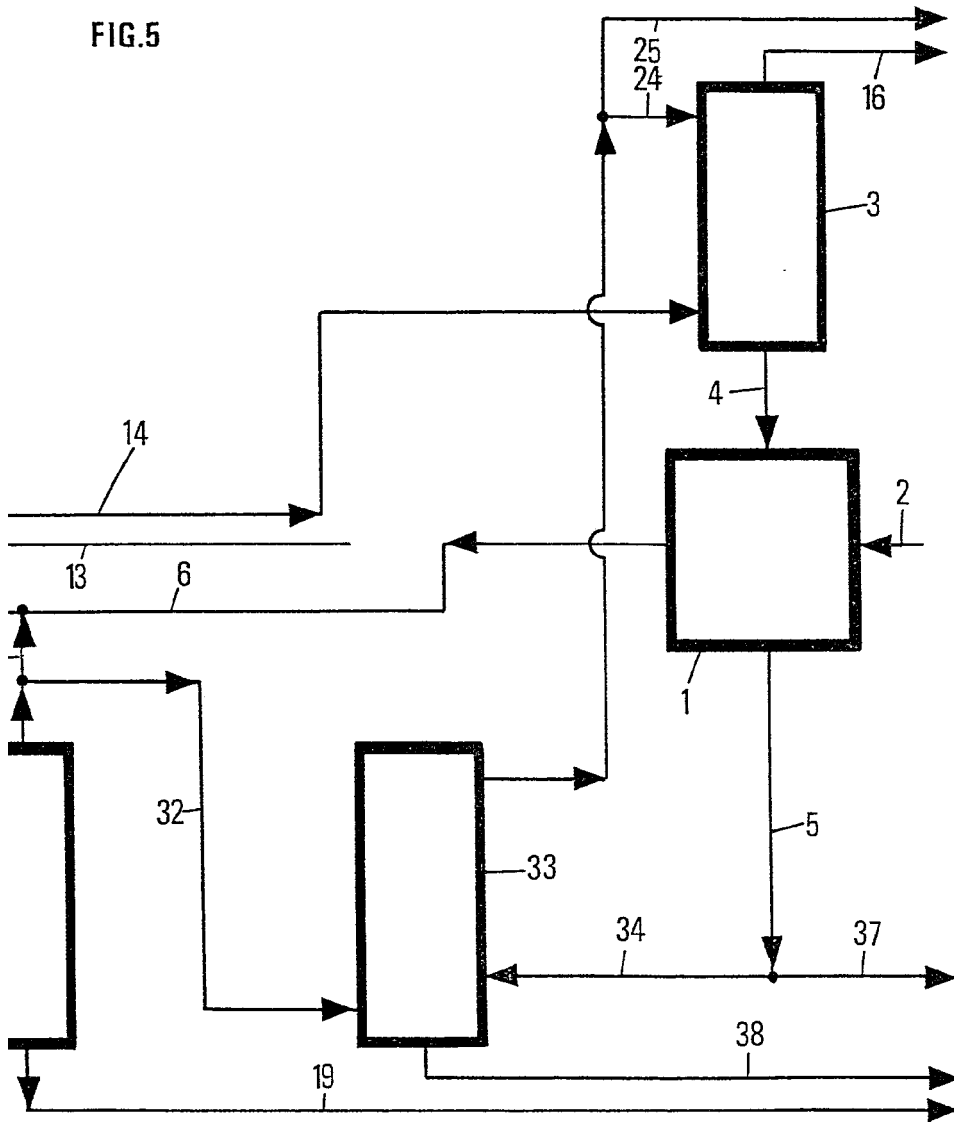




FIG.5



ESCALA 1:1  
MADRID, 12 de agosto DE 1975,  
BERNARDO UNGRÍA  
P.E.



FIG.6

