

A1 440733 770316 CO2C 5/02



Int. Cl.: CO2C; CO1B

440733

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

Residencia: 4, Avenue de Bois-Préau, 92502
RUELL-MALMAISON, Francia

Enunciado: PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE UN AGUA
RESIDUAL

Prioridad: de la solicitud de patente francesa
Nº 74/30.412 del 5-9-74

**POOR
QUALITY**



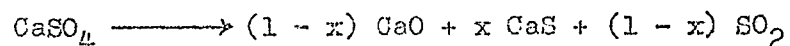
1 En patentes francesas anteriores se han descrito va-
rios procedimientos de tratamiento de aguas residuales que
contienen ácido sulfúrico, sulfato de amoníaco y/o sulfatos
de metales pesados (EN 73/42940, 73/24127, 73/43318, 74/08095).

5 Todas las variantes anteriormente presentadas se carac-
terizaban por la utilización de sulfuro de bario, obtenido
por reducción selectiva del sulfato de bario mediante carbo-
no según la reacción :



10 El empleo de sulfuro de calcio, reactivo menos costo-
so y menos pesado de manipular que el sulfuro de bario, no
puede ser considerado debido a una dificultad que se debe a
la mala selectividad de la reducción del sulfato de calcio.

15 En efecto la reducción del sulfato de calcio, corrien-
temente efectuada entre 900 y 1200°C conduce a la mezcla CaO
- CaS según el esquema simplificado siguiente:



Se forman además óxidos de carbono y agua.

20 De acuerdo con las condiciones llevadas a cabo en el
horno de reducción, se pueden obtener el óxido y el sulfuro
de calcio con una relación molar $\frac{\text{CaS}}{\text{CaO}}$ de 0 de aproximadamente
5 a 10, correspondiendo estos valores máximos al límite co-
nocido de selectividad de reducción de CaSO_4 en CaS por los
medios clásicos. Por consiguiente, no es posible obtener
25 solo sulfuro de calcio como producto de esta reacción.

El procedimiento objeto de la invención permite super-
rar esta dificultad y tratar un agua residual que contiene
sulfato de amoníaco y eventualmente sulfatos metálicos solu-
bles, mediante una mezcla cualquiera de CaS y CaO.

30 El procedimiento permite recuperar la mayor parte del



1 azufre en forma de azufre elemental.

 Los sulfatos de metales, cuando se encuentran presentes, se recuperan en forma de sulfuros y/o hidróxidos, precipitados y filtrados. En el caso de una recuperación en forma de sulfuros, estos pueden someterse eventualmente a calcinación. El SO_2 diluido producido se reintegra entonces al esquema general de recuperación.

5 El procedimiento objeto de la invención se caracteriza porque:

10 a) se hace reaccionar el agua residual con una mezcla de óxido de calcio y sulfuro de calcio y con sulfito de amonio, y se separa la mezcla de sulfito y sulfato de calcio insolubles formados de la fase acuosa,

15 b) se calienta la mezcla de sulfito y sulfato de calcio con carbono a la temperatura de reducción del sulfato de calcio para obtener un gas que contiene dióxido de azufre y una mezcla de óxido de calcio y de sulfuro de calcio, y se envía de nuevo la mencionada mezcla a la etapa (a),

20 c) se calienta la fase acuosa obtenida en la etapa (a) para producir un gas que contiene sulfuro de hidrógeno y amoníaco,

 d) se hace reaccionar el gas producido en la etapa (c) con dióxido de azufre, con el fin de obtener azufre y un gas que contiene amoníaco. y se separa el mencionado azufre,

25 e) se separa una fracción del gas que contiene amoníaco procedente de la etapa (d) y se pone otra fracción en contacto con el agua y el gas que contiene dióxido de azufre, procedente de la etapa (b), con el fin de formar sulfito de amonio,

30 f) se envía de nuevo a la etapa (a) por lo menos una parte del sulfito de amonio obtenido en la etapa (e).



1 Por sulfito de amonio, en la etapa (a), se entiende el sulfito o el bisulfito de amonio o una mezcla de los dos.

Corrientemente, se utiliza una solución acuosa de sulfito ácido y sulfito neutro de amonio (relación molar NH_3/SO_2 comprendida entre 1 y 2, preferentemente entre 1,2 y 1,6).

5 La etapa (a) se realiza por lo general aproximadamente a la presión atmosférica, preferentemente a una temperatura comprendida entre 0 y 100°C .

De preferencia, se utilizan los sulfitos de amonio en 10 cantidad correspondiente a un mol de SO_2 aproximadamente, en forma combinada, por mol de óxido de calcio.

La relación molar, CaS/CaO , se selecciona preferentemente tan elevada como sea posible. Por debajo de una relación 15 igual a 0,5, el procedimiento es notablemente menos ventajoso, siendo los valores corrientes de 3 a 5, o más si se pueden obtener, por ejemplo hasta 10.

De preferencia, se utiliza 1 mol aproximadamente de sulfuro de calcio por mol de sulfato de amonio.

20 El tiempo de reacción está generalmente comprendido entre 5 minutos y 2 horas.

La parte que precipita, constituida por sulfito y sulfato de calcio se filtra y, si es necesario, se lava, mientras que el filtrado, que contiene sulfuro de amonio y amoniaco se envía a una sección de extracción donde se recupera el amoniaco y el hidrógeno sulfurado. Esta sección de extracción 25 por vapor puede comprender una o eventualmente dos columnas, si se busca secar una parte debido a que el hidrógeno sulfurado es mas fácil de extraer que el amoniaco cuando hay que extraer ambos. La temperatura de extracción es, por ejemplo, 30 de $80 - 120^\circ\text{C}$.



1 La torta de sulfato y sulfito de calcio se envía al
horno de reducción al mismo tiempo que carbono. La cantidad
de carbono y las demás condiciones operatorias se regulan con
el fin de obtener la transformación de por lo menos una parte
5 de CaSO_4 en CaO y CaS en una relación predeterminada. Como
fuente de carbono, se puede utilizar coque, carbón o hidro-
carburos, sea cual fuere su contenido en azufre.

La reducción va acompañada por la formación de SO_2 di-
luido en los humos del horno. Si es necesario, estos humos
10 se hacen pasar por un incinerador para transformar todos los
compuestos azufrados en SO_2 .

El agua desprovista de H_2S y NH_3 por extracción es
devuelta como agua depurada. Si se desea, se puede utilizar
una parte de este agua para diluir algunos flujos y particu-
15 larmente el flujo de carga a tratar.

El amoníaco y el hidrógeno obtenidos en cabeza de la
sección de extracción son enviados a un reactor donde por
contacto con SO_2 en un disolvente se puede producir azufre
de acuerdo con una técnica conocida. Esta técnica permite
20 por una parte producir azufre elemental y por otra parte li-
berar un gas rico en amoníaco sin productos azufrados en can-
tidades notables.

El SO_2 puede obtenerse quemando una parte del azufre
producido.

25 El amoníaco, si es necesario después de la disolución
en agua, puede ser utilizado:

- para neutralizar flujos ácidos y llevar el pH a la zona
adecuada para las operaciones proyectadas de precipitación;
 - para absorber el SO_2 diluido contenido en los humos produ-
cidos en el procedimiento. Se constituye así la solución
- 30



1 acuosa de sulfito ácido y/o sulfito neutro de amoniaco, la
cuel se utiliza en cabeza de la cadena de tratamiento para
ponerse en contacto con la carga de aguas residuales;
- en calidad de producto de la instalación.

5 El procedimiento así descrito comprende numerosas va-
riantes posibles:

1) - Para evitar la formación de tiosulfato por reac-
ción entre sulfitos y sulfuros, se podrá provocar una oxida-
ción limitada de la solución de sulfito en la torre de capta-
10 ción del SO₂.

2) En el caso de soluciones de aguas residuales concen-
tradas, se podrá efectuar la reacción de precipitación de los
sulfatos por medio de la mezcla CaO - CaS en polvo con el fin
de obtener una pasta semi-sólida a tratar según un esquema
15 anteriormente descrito (EN 74/08095).

3) Cuando se encuentran presentes en el agua residual
sulfatos solubles de metales, esta puede ser tratada con amo-
niaco y/o hidrógeno sulfurado según procedimientos conocidos,
que tratan de provocar la precipitación de los hidróxidos y
20 sulfuros metálicos bien juntos o por separado. Esta operación
que antecede pués a la etapa (a) del procedimiento puede
realizarse de tres maneras distintas, bien conocidas por el
entendido en la materia:

1) - Acción del amoniaco, que precipita los hidróxidos.
25 Separación de los hidróxidos por filtración y la-
vado.

Acción del hidrógeno sulfurado en medio amoniacal,
que precipita los sulfuros.

Separación de los sulfuros por filtración y lavado.

30 Estas operaciones se llevan a cabo por lo general approxi-



1 medamente a la presión atmosférica y entre 50 y 80°C.

2) - Acción simultánea del amoníaco y del hidrógeno sulfurado que provoca la precipitación simultánea de hidróxidos y sulfuros.

5 Separación del coprecipitado y lavado.

3) - Acción del amoníaco, precipitación de los hidróxidos y después acción del hidrógeno sulfurado y precipitación de los sulfuros sobre los hidróxidos ya formados.

Separación del precipitado mixto y lavado.

10 Según la naturaleza de los metales a precipitar, se ajustarán las cantidades de NH_3 y de H_2S con el fin de provocar la precipitación completa de estos metales. En el caso en que aparezca deseable separar selectivamente algunos metales, precipitables en forma de sulfuro en medio ácido, habrá que acidificar el medio y realizar el tratamiento con hidrógeno sulfurado antes del tratamiento con amoníaco y de proceder a una filtración intermedia de los sulfuros así precipitados.

20 En el caso en que la cantidad de sulfuros metálicos precipitados justifique una recuperación del azufre así arrastrado, se puede proceder a un calcinado de los precipitados según un método conocido. Los humos procedentes de este calcinado que contienen SO_2 diluido se juntan a otras corrientes de humo de composición similar y se tratan como tales en otra parte de la instalación que se describirá más adelante.

25 Los ejemplos que siguen permitirán comprender mejor las diferentes ventajas del proceso así como su gran flexibilidad.

30 Para facilitar el entendimiento del texto, se presentan unos balances reaccionales sin pérdidas y se han despre-



1 ciado voluntariamente las reacciones secundarias conocidas
que conducen a sub-productos cuya presencia no provoca incon-
venientes en la continuación del proceso o que pueden ser eli-
minados de forma conocida, por ejemplo mediante purgas efec-
5 tuadas sobre corrientes derivadas. Igualmente, se ha despre-
ciado evidenciar la aparición o la desaparición de agua por
reacción química. El conjunto de estas disposiciones permite
apreciar mejor todo el alcance de la invención aquí reivindi-
cada.

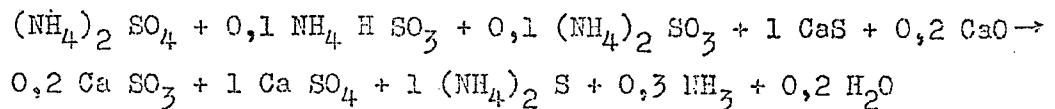
10 Estos ejemplos se proporcionan a título ilustrativo, y
no deberán ser considerados como limitativos.

EJEMPLO 1

El ejemplo se basa sobre 1 kmol de sulfato de amonio.

15 La solución sulfítica que contiene 0,1 kmol de NH_4HSO_3
y 0,1 kmol de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (línea 3) se mezcla con la solución
a tratar que contiene 1 kmol de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (línea 1) en el reac-
tor (4) donde se añade igualmente 1 kmol de CaS y 0,2 kmol de
CaO procedente de la línea (5) del reactor de reducción de
Ca (SO_4) (9).

20 La reacción que tiene lugar es la siguiente:



25 En el transcurso de esta reacción que provoca la pre-
cipitación de los sulfitos y sulfatos de calcio insolubles
será difícil evitar la formación de tiosulfatos. Será preciso
regular cuidadosamente la cantidad de calcio introducida en
el medio con el fin de obtener estos tiosulfatos en la forma
de sales de amonio solubles. La fuga en forma de tiosulfato
puede estimarse entre 1 y 5% de los sulfitos inicialmente pre-
30 sentes.



1 El precipitado, filtrado y lavado en el filtro (7) se envía por la línea (8) hacia el horno de reducción (9). Se introducen igualmente 2 kmoles de carbono en este horno por la línea (10). La temperatura es de 1100°C aproximadamente.

5 La reducción se opera de acuerdo con la reacción:
$$0,2 \text{ Ca SO}_3 + 1 \text{ Ca SO}_4 + 2 \text{ C} \longrightarrow 1 \text{ CaS} + 0,2 \text{ CaO} + 0,2 \text{ SO}_2 + 2 \text{ CO}_2.$$

10 No se puede evitar la formación de CaO sea cual fuere la cantidad de carbono utilizada. El SO₂ diluido se escapa del horno por la línea (11) sufre una incineración complementaria antes de ser enviado a la torre de absorción (2). Los gases depurados salen por la línea (12).

15 La mezcla CaS - CaO se envía al reactor (4) por la línea (5). El filtrado del filtro (7) se envía por la línea (13) hacia la columna de extracción (14) alimentada con vapor de agua por la línea (41). En la cabeza de la columna de extracción se recuperan 2,3 kmoles de NH₃ y 1 kmol de H₂S (línea 18) que se envía al reactor de producción de azufre (19) que contiene un polietilenglicol líquido a la temperatura de 130°.

20 El agua depurada sale por la línea (15). Contiene 1500 ppm en peso de calcio, calculado en CaSO₄, y menos de 100 ppm en peso de H₂S y NH₃.

25 Introduciéndolo por otro lado en este reactor 0,5 kmol de SO₂ (línea 20), se provoca, según una técnica anteriormente conocida, la formación de 1,5 kmol de azufre elemental según la reacción:



30 Una parte del azufre producido (0,5 kmol) se quema en el quemador anexo al reactor (23) con el fin de producir el

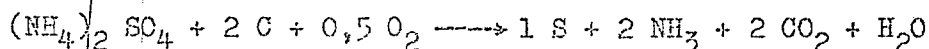


1 SO₂ necesario para esta reacción (0,5 kmol). Por este hecho la producción neta de azufre es de 1 kmol (línea 22).

5 El amoníaco recuperado en cabeza del reactor (19) por la línea (21) se divide en dos flujos. El primer flujo, que comprende 0,3 kmol se envía a la absorción por la línea (16). El segundo flujo, que comprende 2 kmoles de NH₃ se extrae del proceso como producto final de reacción, en forma de solución acuosa de amoníaco (línea 17).

10 En la torre de absorción (2) se produce la reacción:
0,2 SO₂ + 0,3 NH₃ + 0,2 H₂O → 0,1 NH₄H SO₃ + 0,1 (NH₄)₂ SO₃

La ecuación global del proceso puede escribirse:



El rendimiento práctico en azufre es del 99%.

El rendimiento práctico en amoníaco es del 95%.

15 EJEMPLO 2

Se repite el ejemplo 1 utilizando para 1 kmol de sulfato de amonio, 0,5 kmol de NH₄ H SO₃ y 0,5 kmol de (NH₄)₂ SO₃. Se utiliza 1 kmol de CaS y 1 kmol de CaO.

20 El precipitado se forma de 1 kmol de Ca SO₄ y 1 kmol de Ca SO₃ y la fase acuosa contiene 1 kmol de (NH₄)₂ S y 1,5 kmol de NH₃.

La cantidad de carbono necesaria para la reducción no se modifica y se obtiene 1 kmol de CaS, 1 kmol de CaO y 1 kmol de SO₂.

25 Por extracción del filtrado, se obtiene 1 kmol de H₂S y 3,5 kmol de NH₃.

30 Se obtiene también una producción neta de 1 kmol de azufre. El amoníaco recuperado se divide en dos flujos: uno (1,5 kmol) se envía a la absorción de SO₂, el otro (2 kmoles) se trata de un producto del procedimiento.



1 El rendimiento práctico de recuperación de azufre es del 98,5%.

El rendimiento práctico de recuperación de amoniaco es del 95%.

5 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de un agua residual que contiene sulfato de amonio, con miras a la recuperación de azufre en forma de azufre elemental, caracterizado porque:
- 10 a) se hace reaccionar el agua residual con una mezcla de óxido de calcio y de sulfuro de calcio y con sulfito de amonio, y se separa la mezcla de sulfito y sulfato de calcio insolubles formados de la fase acuosa,
- 15 b) se calienta la mezcla de sulfito y sulfato de calcio con carbono a la temperatura de reducción del sulfato de calcio para obtener un gas que contiene dióxido de azufre y una mezcla de óxido de calcio y sulfuro de calcio, y se envía de nuevo la mencionada mezcla a la etapa (a),
- 20 c) se calienta la fase acuosa obtenida en la etapa (a) para producir un gas que contiene sulfuro de hidrógeno y amoniaco,
- d) se hace reaccionar el gas producido en la etapa (c) con dióxido de azufre, con el fin de obtener azufre y un gas que contiene amoniaco, y se separa el mencionado azufre,
- 25 e) se separa una fracción del gas que contiene el amoniaco procedente de la etapa (d) y se pone otra fracción en contacto con el agua y el gas que contiene dióxido de azufre, procedente de la etapa (b), con el fin de formar sulfito de amonio,
- f) se envía de nuevo a la etapa (a) por lo menos una parte del sulfito de amonio obtenido en la etapa (e).
- 30

ME



1 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual
se utiliza un mol aproximadamente de sulfuro de calcio por
mol de sulfato de amonio y en el cual se utiliza el sulfito
de amonio en cantidad correspondiente a un mol aproximadamente
5 de dióxido de azufre, en forma de sulfito, por mol de óxido
de calcio.

 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual
el óxido de calcio y el sulfuro de calcio se utilizan en una
relación molar CaS/CaO al menos igual a 0,5.

10 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el cual
el óxido de calcio y el sulfuro de calcio se utilizan en una
relación molar CaS/CaO de 3 a 5.

 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual
el agua residual contiene también sulfatos solubles de metales
15 y donde se trata previamente el agua residual mediante sulfuro
de hidrógeno o amoníaco para precipitar los metales en forma
de sulfuros o hidróxidos, se separa el precipitado y se envía
la fase acuosa resultante a la etapa (a).

 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el cual
20 el sulfuro de hidrógeno y el amoníaco se introducen en forma
de sulfuro de amonio.

 7. Procedimiento según la reivindicación 5, en el cual
se utiliza sulfuro de hidrógeno o sulfuro de amonio y a con-
tinuación se calcinan los sulfuros de metales formados, para
25 producir dióxido de azufre que se utiliza en el procedimiento.

 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual
el dióxido de azufre utilizado en la etapa (d) proviene de la
combustión de una parte del azufre producido en esta misma
etapa.

30 9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual

ME

4 SET 1975



1 el sulfito de amonio utilizado en la etapa (a) se emplea en
forma de una solución acuosa de sulfito neutro de amonio y
de sulfito ácido de amonio cuya relación molar NH_3/SO_2 es de
1,2 a 1,6.

5 10. Se reivindica por último como objeto que ha
de recaer la Patente de Invención que se solicita PROCEDI-
MIENTO DE TRATAMIENTO DE UN AGUA RESIDUAL.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente Memoria descriptiva que consta de trece páginas
mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 4 de Setiembre de 1.975

BERNARDO UNGRIA

R.P.

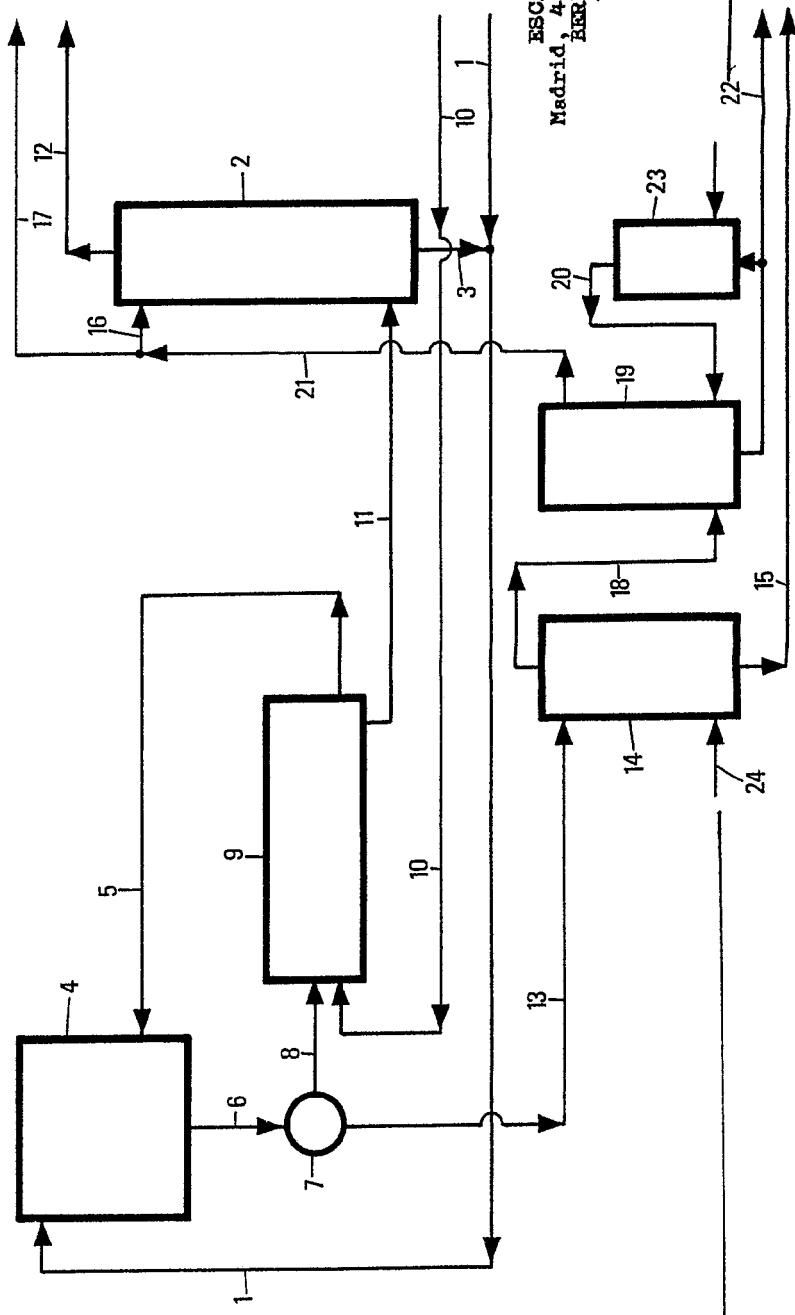
15

20

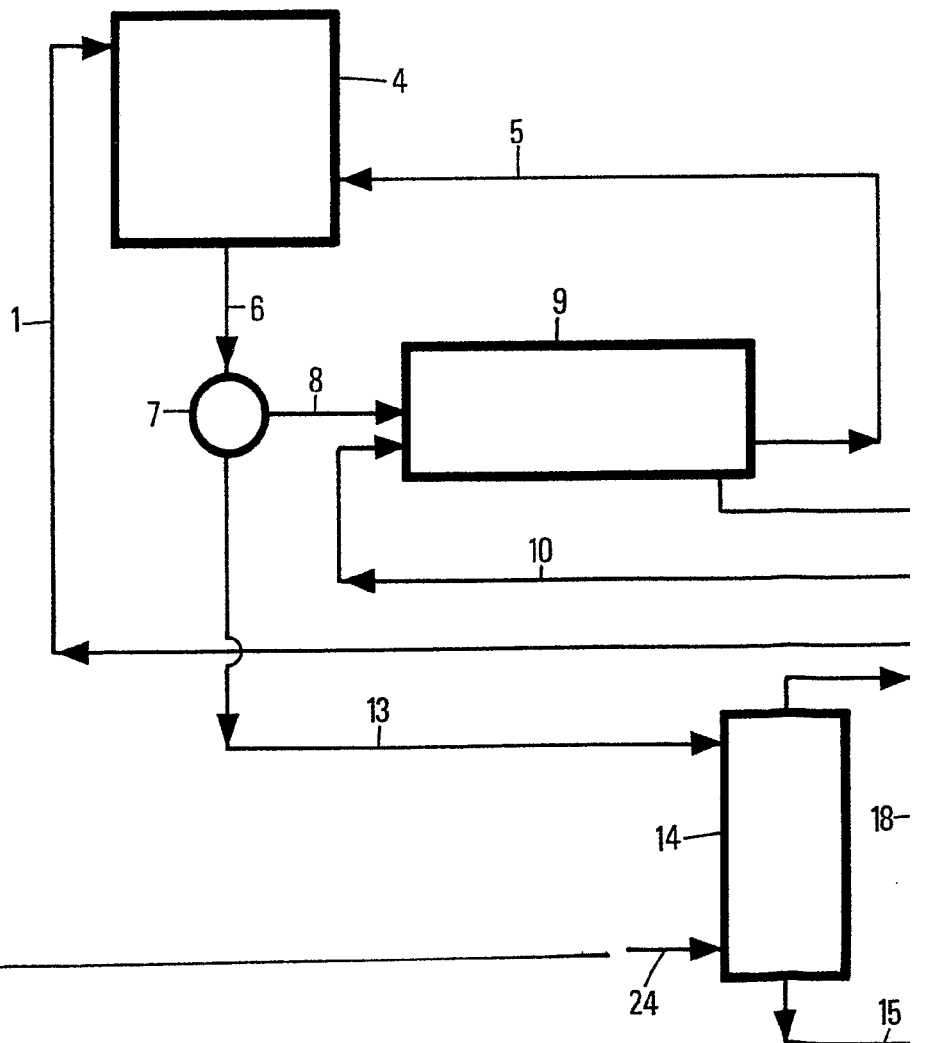
25

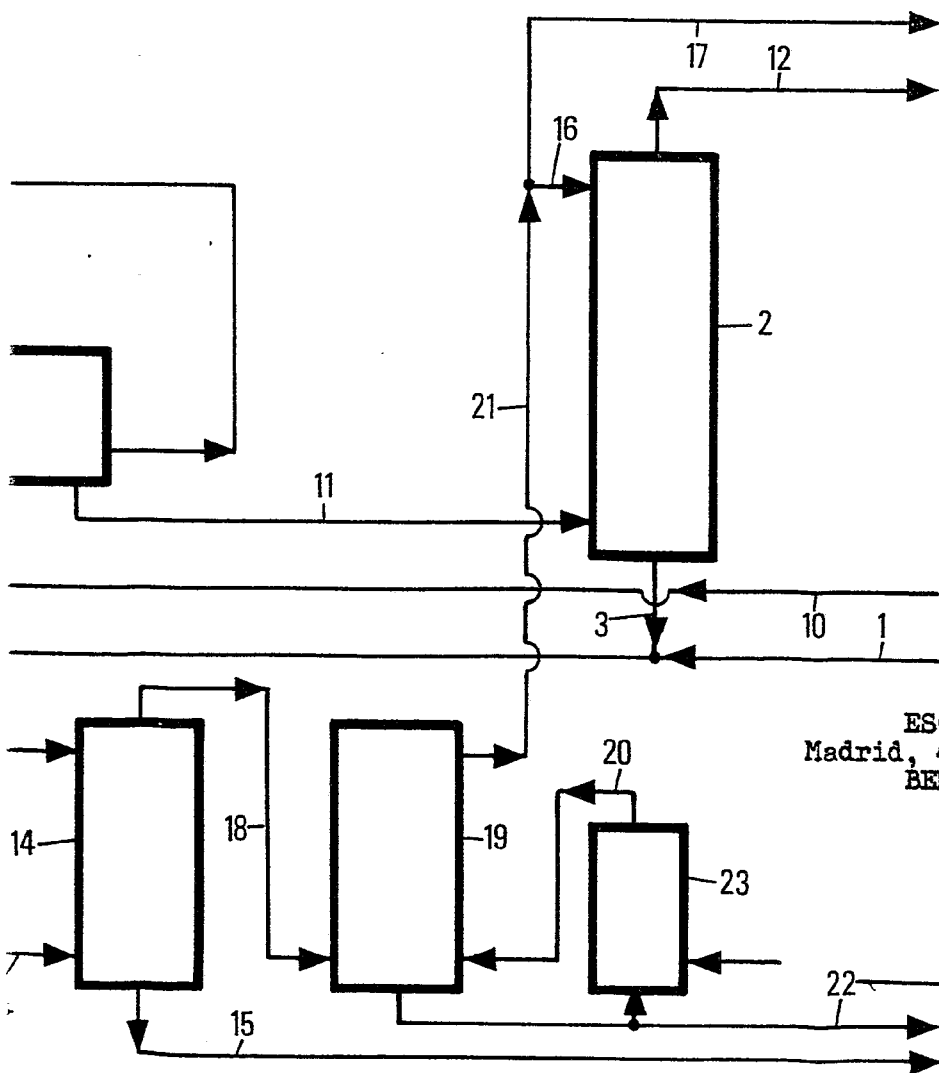
30

m. E



ESCALA VARIABLE
Madrid, 4 de septiembre de 1.975
BERNARDO UNGRIA
P.P. *BU*





ESCALA VARIABLE
Madrid, 4 de septiembre de 1.975
BERNARDO UNGRIA
P.P.