

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	21	11	459477	10 AI
23 FEB. 1978		22	FECHA DE PRESENTACION	
CONCEDIDA		03 JUN 1977		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
693.231	4.6.76	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01D, C02B	

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PURIFICAR UNA SOLUCION ACUOSA QUE CONTIENE CONTAMINANTES DE COMPUESTOS DE SULFUROS"

71 SOLICITANTE (S)	(CASE: D-693.231-C)
OLIN CORPORATION	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
275 Winchester Avenue, New Haven, Connecticut 06504, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
Carroll Israel Smeck

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE	(P.- 65.844)
D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ	

1 La presente invención se refiere al tratamiento  
de agua que contiene compuestos de sulfuros indeseables.  
Más específicamente, la presente invención está enfocada al  
tratamiento de agua que contiene sulfuros indeseables para  
5 oxidar los sulfuros a sulfatos y a prevenir también o retar-  
dar sustancialmente la formación de azufre coloidal libre  
en ella. La invención es particularmente útil en el trata-  
miento de agua que está o que puede llegar a estar contami-  
nada con aceites de petróleo, p.ej., mezclas de agua y acei-  
10 tes de petróleo que tienen bacterias indeseables reductoras  
de los sulfatos y que han formado compuestos de sulfuros in-  
deseables en ellas.

Problemas de sabor, olor y sólidos existentes en  
la naturaleza se encuentran a menudo en los sistemas de  
15 agua, y se ha desarrollado una extensa industria del trata-  
miento de aguas en respuesta a estos problemas. Un problema  
particularmente difícil de los sistemas de aguas implica  
la separación de diversos compuestos de sulfuros que gene-  
ralmente son indeseables para la mayoría de las aplicacio-  
20 nes del agua. Además de los problemas de olor pútrido que  
surgen con la presencia de los sulfuros, estos sulfuros cau-  
san a menudo graves alteraciones en las industrias que uti-  
lizan sistemas de agua que contienen sulfuros, debido a la  
acumulación y obstrucciones producidas por los compuestos  
25 de sulfuros. Los sulfuros son particularmente causantes de  
problemas en aquellos sistemas que contienen bacterias re-  
ductoras de los sulfatos, que se alimentan de los compues-  
tos de sulfatos y producen los sulfuros indeseables.

Estos sistemas se han tratado en el pasado con  
30 una diversidad de tipos diferentes de productos químicos,

1 utilizados algunas veces en conjunción con medios mecánicos  
para resolver el problema de los sulfuros. Entre las muchas  
sugerencias hechas en la técnica anterior se encuentra la  
de tratar el agua que contiene sulfuros con un compuesto  
5 que contiene átomos de cloro tal como cloro molecular disuel-  
to en agua, o dióxido de cloro disuelto en un diluyente tal  
como agua. Si bien este tipo de tratamiento es efectivo en  
algunos sistemas, generalmente no logra resolver totalmente  
el problema en aquellos casos en que se forma azufre coloi-  
10 dal libre. Por ejemplo, a todo lo largo de la industria del  
petróleo, desde la exploración de los depósitos de petróleo,  
pasando por las operaciones con el petróleo crudo, hasta  
llegar a las operaciones de refinería, es sabido que diver-  
sos productos indeseables que contienen azufre se acumulan  
15 en el equipo y reducen los caudales, reducen la presión  
aguas abajo, contaminan los fluidos e incluso llegan a obs-  
truir los sistemas.

Se han puesto en práctica diversos métodos para  
atacar este problema, p.ej., el tratamiento con cloro, y  
20 sin embargo los métodos de tratamiento no son totalmente  
efectivos en el sentido de que algunas veces se forma azu-  
fre coloidal libre. Por ejemplo, en el tratamiento de un  
agua que contiene aceite de petróleo que incluye contaminan-  
tes de compuestos de sulfuros, se ha sugerido el uso de clo-  
25 ro molecular. La técnica anterior sugiere también, por ejem-  
plo, que puede aplicarse cloro en un diluyente apropiado en  
una relación de aproximadamente 10:1 partes de cloro por ca-  
da parte de compuesto de sulfuros para tratar el agua que  
contiene aceite de petróleo con ciertos organismos reducto-  
30 res de sulfatos presentes en ella. Asimismo, se ha propues-

1 to que el agua de pozos contaminada con bacterias reducto-  
ras del azufre pueda tratarse eficazmente con cloro o dióxi-  
do de cloro para prevenir la formación de sulfuros y evitar  
la formación indeseable de incrustaciones, obstrucciones, y  
5 similares. Sin embargo, un método fiable de resolver el pro-  
blema de la formación de azufre coloidal no se ha definido  
claramente todavía. Así pues, no se ha demostrado, por ejem-  
plo en la industria del petróleo, que pueda utilizarse un  
tratamiento por el cual los compuestos de sulfuros y las  
10 bacterias reductoras de los sulfatos, si están presentes,  
puedan eliminarse, y por el cual pueda tenerse la garantía  
de que la formación de cantidades sustanciales o perjudicia-  
les de azufre libre se retarda o se evita también.

Se ha descubierto ahora que estos objetivos pue-  
den lograrse por el uso de dióxido de cloro añadido en can-  
15 tidades críticas especificadas y con velocidades de adición  
críticas. Como lo demostrarán los ejemplos que se dan más  
adelante, la formación de azufre libre se evita y el conte-  
nido de sulfuros se reduce (así como se observa también una  
20 reducción o eliminación de las bacterias causantes del pro-  
blema, si están presentes) únicamente por utilización de  
ciertos niveles críticos de dióxido de cloro y por adición  
de este dióxido de cloro en períodos de tiempo muy cortos,  
esto es, con velocidades de adición críticas. Además, se  
25 ha descubierto y se ilustrará más adelante que la formación  
de azufre libre no es un problema en algunos sistemas, y la  
presente invención está, por esta razón, dirigida al trata-  
miento de aguas en las cuales puede formarse azufre libre  
por tratamiento con compuestos que contienen átomos de clo-  
30 ro como ha sido sugerido por la técnica anterior.

1 La presente invención es particularmente útil en  
el tratamiento de cualquier sistema de agua que contenga ni  
veles indeseables de sulfuros y que presente también un pro  
blema de formación de azufre coloidal libre. Entre éstos  
5 pueden encontrarse diversos tipos de sistemas de agua en  
las industrias de procedimientos químicos, ciertos sistemas  
de refrigeración comerciales, perforación de pozos y bombeo  
de agua o fluidos que contienen agua, y sistemas pertenecien  
tes a la industria del petróleo.

10 Un procedimiento perteneciente a la industria del  
petróleo para el que es particularmente útil la presente in  
vención, es el de la producción del petróleo crudo. La ope  
ración de los pozos para la extracción del petróleo crudo  
lleva consigo la circulación y recirculación de numerosas  
15 corrientes de agua para operaciones de inundación a fin de  
aumentar la producción de petróleo. Asimismo, se utilizan  
frecuentemente pozos de evacuación de aguas residuales que  
implican aguas residuales que contienen aceites de petróleo.  
En cada una de estas dos situaciones, el agua no sólo con  
tiene aceites de petróleo, sino que también contiene compues  
20 tos de sulfuros perjudiciales tales como sulfuro de hidróge  
no y diversos sulfuros metálicos, p.ej., sulfuro de sodio,  
y organismos reductores de los sulfatos. No se cree que es  
tos organismos reductores de los sulfatos sean bacterias or  
dinarias separadoras de azufre, sino que más bien son aqué  
25 llas que se alimentan de y aumentan en número por utiliza  
ción del contenido de sulfatos en el agua. Se crea un pro  
blema doble, en el sentido de que tanto las bacterias que  
se desarrollan como los compuestos de sulfuros producidos  
por estas bacterias durante el consumo de los compuestos de  
30

1 sulfatos por las mismas, resultan indeseables. Al mismo  
tiempo, puede producirse la formación de azufre libre durante  
te el tratamiento por los métodos de la técnica anterior,  
y esto crea otro problema de contaminación. La presente in-  
5 vención está orientada a resolver la totalidad de estos pro-  
blemas por un único procedimiento de tratamiento.

Otro procedimiento de la industria del petróleo  
que puede llevar consigo agua que contenga aceites de petró-  
leo contaminados con diversos compuestos de sulfuros es el  
10 tratamiento del aceite de petróleo crudo antes de las opera-  
ciones finales de refinería. Algunas veces, en estas opera-  
ciones de tratamiento del petróleo crudo, los contaminantes  
de compuestos de sulfuros se acumulan y crean obstrucciones  
y otros problemas. La formación de azufre libre es usualmente  
15 te un problema relacionado con este área. Se ha encontrado  
ahora que la mayor parte de estos contaminantes de sulfuros  
pueden oxidarse de nuevo a compuestos de sulfatos relativa-  
mente inofensivos, y que la formación de azufre libre puede  
retardarse sustancialmente o incluso evitarse por el proce-  
20 dimiento de la presente invención.

Otro procedimiento en el que la presente invención  
es útil es el refino del petróleo crudo, en el que el agua  
que contiene petróleo utilizada en el sistema contiene a me-  
nudo compuestos de azufre tales como sulfuro de hidrógeno,  
25 y diversos sulfuros metálicos, los cuales son particularmente  
perjudiciales no sólo desde un punto de vista de los pro-  
cedimientos, sino también desde un punto de vista de la pure-  
za del producto final. Los compuestos de sulfuros pueden  
formarse o no al menos en parte por las bacterias reducto-  
30 ras de los sulfatos arriba mencionadas, y en algunos casos

1 las bacterias propiamente dichas constituyen un grave pro-  
blema. Se ha descubierto que el procedimiento de la presen-  
te invención puede utilizarse eficazmente en estas operacio-  
nes para mejorar de modo satisfactorio la purificación de  
5 las aguas contaminadas y el producto final.

Muchos otros procedimientos en los que la presen-  
te invención será particularmente útil están perfectamente  
al alcance del experto, y estos procedimientos resultarán  
más evidentes con la ayuda de la descripción detallada si-  
10 guiente de la invención.

Como se ha indicado, la presente invención lleva  
consigo el uso de dióxido de cloro en condiciones críticas  
especificadas. El dióxido de cloro que se utiliza en el pro-  
cedimiento de la presente invención se emplea usualmente en  
15 combinación con un diluyente apropiado, p.ej. agua, y puede  
producirse y dosificarse por cualquier técnica convencio-  
nal. Por ejemplo, un sistema comercialmente asequible impli-  
ca el uso de una fuente de solución acuosa de clorito de so-  
dio en combinación con una fuente de agua y una fuente de  
20 cloro en la forma de ácido hipocloroso (p.ej., uno de los  
sistemas generadores del procedimiento Dioxolin<sup>R</sup> de Olin  
Water Services, Kansas City, Kansas). El ácido hipocloroso  
(al que se hace referencia genéricamente como cloro activo)  
y la solución acuosa de clorito de sodio reaccionan al po-  
25 nerse en contacto uno con otro, para generar una solución  
acuosa de dióxido de cloro. En otro sistema alternativo de  
dióxido de cloro comercialmente asequible (p.ej., otro de  
los sistemas generadores del procedimiento Dioxolin<sup>R</sup> ase-  
quibles de Olin Water Services, Kansas City, Kansas) está  
30 implicado el uso de una solución acuosa de clorito de sodio

1 en combinación con una fuente de hipoclorito de sodio y una  
fuente de ácido mineral. Estos constituyentes se combinan y,  
por contacto, producen una solución acuosa de dióxido de cloro.  
5 Puede utilizarse cualquiera de estas técnicas, o cualquier  
otra técnica de generación de dióxido de cloro que produzca  
suficiente dióxido de cloro para llevar a cabo eficazmente  
el procedimiento de la presente invención.

Pueden emplearse técnicas analíticas conocidas para  
determinar los contenidos de sulfuros de cualquier sistema  
10 de agua que haya de tratarse, y análogamente puede determinarse  
la formación de azufre coloidal libre bien sea antes o como  
resultado del tratamiento con, p.ej., cloro, por técnicas  
analíticas conocidas. El contenido de sulfuros debe medirse  
como partes de sulfuros por millón de partes de solución  
15 acuosa, y de aquí en adelante se hará referencia al mismo  
simplemente como "partes de sulfuros". Una vez que se ha  
determinado el contenido de sulfuros presente en el sistema  
de agua, y que se ha calculado la cantidad de dióxido de  
cloro, puede añadirse el dióxido de cloro al sistema  
20 de agua en cualquier lugar conveniente y por medios de dosificación  
convencionales.

En general, pueden utilizarse al menos aproximadamente  
2,7 partes de dióxido de cloro por cada parte de sulfuros  
(de aquí en adelante, "pdcpps"), medidas sobre una base  
25 de peso de dióxido de cloro sin reaccionar. Deseablemente,  
se sugiere emplear al menos aproximadamente 3,0 pdcpps,  
p.ej., al menos aproximadamente 3,25 pdcpps. Preferiblemente,  
pueden utilizarse al menos aproximadamente 4,0 pdcpps.  
No hay limitación superior alguna en cuanto a la cantidad  
30 de dióxido de cloro utilizada, aunque la economía

1 práctica puede dictar que no se utilicen excesos exagerados.  
Como lo demostrarán los ejemplos que siguen, el límite infe-  
rior de las cantidades de dióxido de cloro es importante en  
orden a conseguir una oxidación eficaz de los sulfuros a sul-  
5 fatos y para retardar sustancial y simultáneamente o inclu-  
so evitar la formación de azufre coloidal libre.

En general, el dióxido de cloro debe añadirse al  
agua a tratar a una velocidad de aproximadamente 0,35 pdcpps  
por segundo. Deseablemente, puede utilizarse una velocidad  
10 de adición de al menos aproximadamente 0,4 pdcpps por segun-  
do, y preferiblemente al menos aproximadamente 0,5 pdcpps  
por segundo. Como en el caso de la cantidad de dióxido de  
cloro utilizada, la velocidad de adición es importante para  
la consecución tanto de la conversión de sulfuros a sulfa-  
15 tos como de la retardación o prevención de la formación de  
azufre coloidal libre.

Aunque el pH del agua a tratar no es crítico para  
el método de la presente invención, los ejemplos que siguen  
ilustran que el pH tiene algún efecto sobre la formación o  
20 no de azufre coloidal libre. Por supuesto, la presente in-  
vención está enfocada simultáneamente a la separación, es-  
to es, la conversión, de los sulfuros y la retardación o  
prevención de la formación de azufre coloidal libre y está,  
por esta razón, restringida sólo a aquellos sistemas en los  
25 que puede producirse la formación de azufre coloidal libre.

Los ejemplos que siguen son ilustrativos de diver-  
sas realizaciones de la presente invención, pero el alcan-  
ce de la invención no debe considerarse limitado por los  
mismos:

30 Los Ejemplos 1 a 11 están enfocados al estableci-

1 miento del carácter crítico de la cantidad de dióxido de  
cloro necesaria sobre la base de la cantidad de compuestos  
de azufre presentes;

los Ejemplos 11 a 18 están enfocados a demostrar  
5 el carácter crítico de la variable de velocidad de adición;

los Ejemplos subsiguientes 19 y 20 están enfoca-  
dos al efecto del nivel de pH sobre la formación de azufre  
coloidal;

los Ejemplos 21 a 67 ilustran ulteriormente el  
10 carácter crítico de los parámetros de la presente invención;

los Ejemplos 68 y 69 ilustran una comparación del  
uso de la presente invención y el uso de cloro para tratar  
agua que contiene sulfuros y agua que contiene sulfuros con  
taminada con aceite de petróleo;

15 el Ejemplo 70 ilustra el ensayo en campo del pro-  
cedimiento de la presente invención.

#### Ejemplo 1

Se preparó un volumen final de 500 ml de solución  
de ensayo, que incluía los productos químicos de tratamien-  
to, y se ensayó como sigue:  
20

Se ajustó agua desionizada a un pH de aproximada-  
mente 7,2 con una solución de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y NaOH. Se añadieron  
aproximadamente 20,3 ml de una solución patrón de sulfuros  
que tenía 984 partes por millón de  $\text{S}^{2-}$  y aproximadamente  
25 42,6 ml de una solución acuosa de dióxido de cloro (940 par-  
tes por millón) a 437 ml del agua a lo largo de un período  
de 2 segundos para conseguir una solución de 500 ml que te-  
nía 40 ppm (partes por millón) de sulfuros y 80 ppm de dió-  
xido de cloro. Esto correspondía a una relación en peso  
30 2:1 de dióxido de cloro a sulfuros. El pH resultante era

1 aproximadamente 5,1. El dióxido de cloro residual se deter-  
minó en ppm después de 20 segundos, y los residuos de sul-  
furos se determinaron en ppm y/o por su olor intenso, al ca-  
bo de 1 minuto. Se efectuó un examen visual a lo largo de  
5 un período de tiempo para detectar los posibles indicios  
de formación de azufre coloidal libre, o la eliminación, o  
la retardación o evitación de la formación de azufre coloi-  
dal libre, p.ej., como se muestra por la turbidez, tono le-  
choso o transparencia. Los resultados de estos ensayos y ob-  
10 servaciones se muestran en la Tabla I, a continuación.

#### Ejemplos 2-11

Se repitió el Ejemplo 1, manteniendo el mismo pH  
de partida, 40 ppm de sulfuros, velocidad de adición de 2  
15 segundos y otras condiciones de ensayo, pero variando las  
ppm de dióxido de cloro para ensayar diferentes relaciones  
de dióxido de cloro a sulfuros. Estas relaciones, los res-  
tantes parámetros, los niveles de pH resultantes y los re-  
sultados del ensayo se muestran en la Tabla I, a continua-  
20 ción.

Los resultados que se muestran en la Tabla I su-  
gieren que, a relaciones de 2 y 2,5 pdcpps, la formación de  
azufre coloidal libre es muy evidente debido a la turbidez  
del producto. Para relaciones superiores a aproximadamente  
25 2,7 o semejantes a ésta, se produce una retardación aparen-  
te de la formación de azufre coloidal libre. Por encima de  
una relación de aproximadamente 3, particularmente 3,25, se  
produce una retardación importante aparente o una evitación  
aparente de la formación de azufre libre.

30 25 20 15 10 5

TABLA I - RELACIONES VARIABLES DE ClO<sub>2</sub> a S<sup>2-</sup>

Ejemplo	Relación de ClO <sub>2</sub> a S <sup>2-</sup>	Nivel de pH resultante	ClO <sub>2</sub> residual (ppm después de 20 segs)	S <sup>2-</sup> residual (ppm después de 1 min.)	Retardación del azufre libre	Evitación del azufre libre	Observaciones
1	2,0	5,1	0	5,5	No	No	Turbidez en 2 min.
2	2,5	3,9	0	4,3	No	No	Turbidez en 2 min.
3	3,0	3,5	0	1,3	Si	No	Ligero tono lechoso después de 10 min.
4	3,5	3,5	Trazas	0	Si	Si	Transparente al cabo de 1 hora y de 24 horas.
5	2,7*	3,5	Trazas	0	Si	No	Muy ligero tono lechoso después de 15 min., nulo después de 24 horas.
6	3,0	3,5	Trazas	0	Si	Si	Transparente al cabo de 1 hora y de 24 horas.
7	3,25	3,5	0,9	0	Si	Si	Transparente al cabo de 1 hora y de 24 horas.
8	3,0	3,6	0	0,43	Si	No	Transparente después de 10 min.; color perceptible, ligero tono lechoso después de 3 horas.
9	3,0	3,6	0	0,43	Si	No	Igual
10	3,0	3,6	0	0,43	Si	No	Igual

\* Se repitió el Ejemplo 4, pero la relación recalculada fue 2,7 debido a pérdida de concentración del dióxido de cloro almacenado.

Ejemplos 12-14

Los Ejemplos 12 a 14 fueron operaciones de repetición del Ejemplo 11 utilizando los mismos parámetros y condiciones de ensayo, pero cambiando el período de tiempo para la adición del dióxido de cloro desde 2 segundos a 5, 9 y 15 segundos para cada uno de los Ejemplos 12 a 14, respectivamente. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla II, a continuación.

Ejemplos 15-18

Estos Ejemplos se llevaron a cabo con una relación de  $\text{ClO}_2$  a  $\text{S}^{\text{F}}$  de 3,0, y el dióxido de cloro se añadió en períodos de tiempo de 14, 2, 8 y 5 segundos para cada uno de los Ejemplos 15 a 18, respectivamente. Las condiciones de ensayo se muestran en la Tabla II a continuación.

Los resultados de la Tabla II indican que cuando se utilizó una relación de 3,25 partes de dióxido de cloro por cada parte de sulfuros, se produjo la evitación aparente de la formación de azufre libre en un período de adición tan alto como de 9 segundos, esto es, para una velocidad de adición de aproximadamente 0,36 partes de dióxido de cloro por cada parte de sulfuros y por segundo. Para una relación de dióxido de cloro a sulfuros de 3 a 1, la formación de azufre coloidal libre se retardó aparentemente para un período de adición de 8 segundos y se evitó aparentemente para un período de adición de 5 segundos con una relación de 3 a 1. La retardación aparente de la formación de azufre coloidal libre para esta relación se produjo con una velocidad de adición de aproximadamente 0,38 partes de dióxido de cloro por parte de sulfuros y por segundo, y la evita-

1 ción aparente de la formación de azufre coloidal libre se  
produjo con una velocidad de adición de aproximadamente 0,6  
partes de dióxido de cloro por parte de sulfuros y por se-  
gundo. Así, se observa que las velocidades de adición supe-  
5 riores a aproximadamente 0,35 pdcpps y por segundo, y desea  
blemente superiores a aproximadamente 0,4, preferiblemente  
superiores a aproximadamente 0,5 pdcpps y por segundo, tien-  
den a retardar sustancialmente o evitar la formación de azu-  
fre coloidal libre.

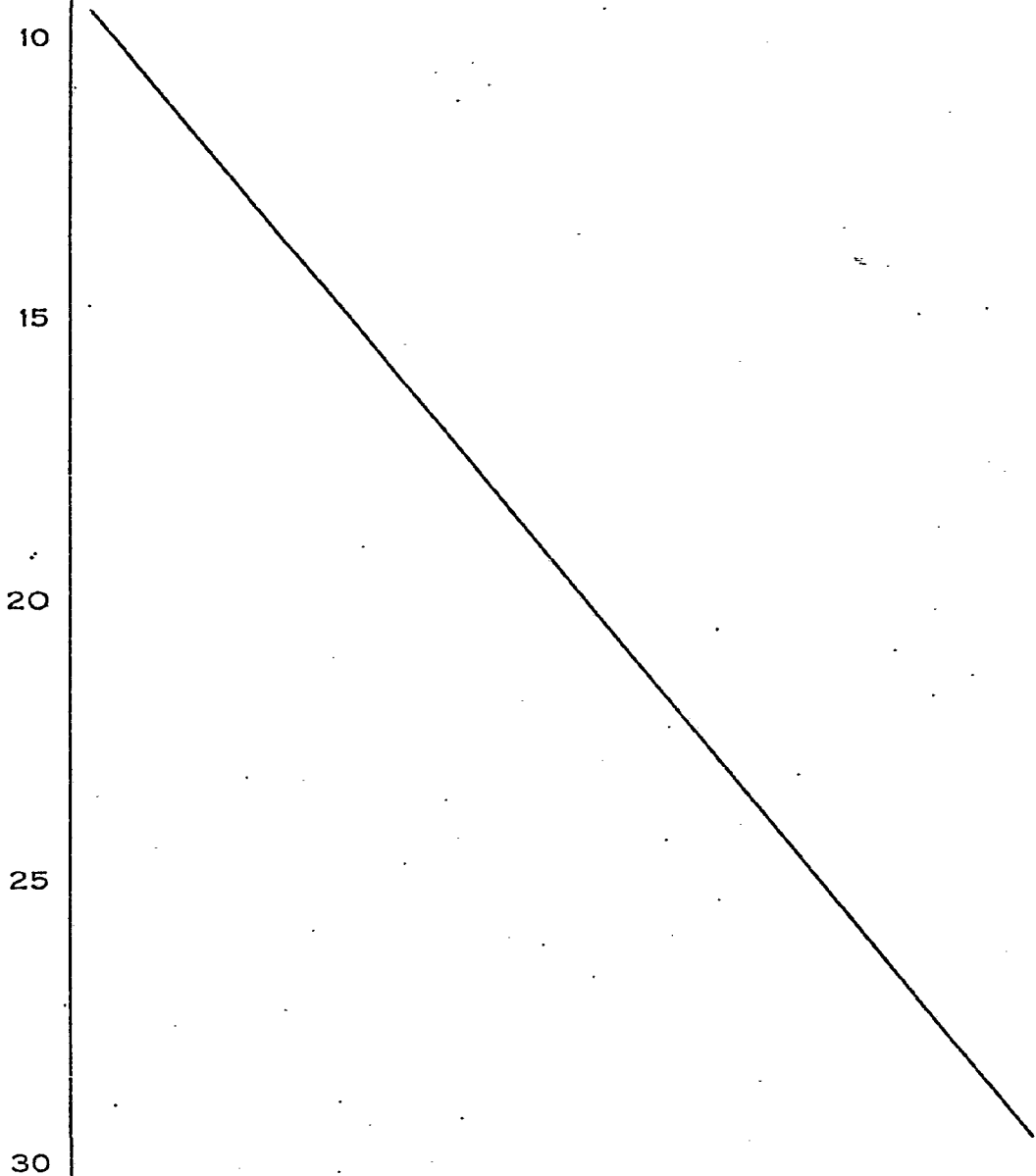


TABLA II - VELOCIDADES DE ADICION VARIABLES

Ejemplo	Relación de ClO <sub>2</sub> a S=2	Período de adición (segundos)	Velocidad de adición (pdc/ps/seg)	ClO <sub>2</sub> residual (ppm después de 20 seg.)	S=2 residual (ppm después de 1 min.)	Preven- ción apa- rente del azufre libre	Observaciones
11	3,25	2	1,63	0,85	0	Si	Transparente después de 3 horas; transparente toda- vía después de 24 horas.
12	3,25	5	0,65	0,8	0	Si	Transparente después de 3 horas.
13	3,25	9	0,36	0,8	0	Si	Transparente después de 3 horas.
14	3,25	15	0,22	0,5	0	No	Transparente después de 10 minutos; muy ligero to- no lechoso después de 20 min.
15	3,0	14	0,21	0,55	0	No	Tono lechoso apreciable después de 10 min.
16	3,0	2	1,5	0,5	0	Si	Transparente, ausencia de tono lechoso después de 1,3 y 24 horas.
17	3,0	8	0,38	0,5	0	No	Transparente después de 30 min.; tono lechoso, apreciable después de 1 hora.
18	3,0	5	0,6	0,55	0	Si	Transparente después de 1 hora, con ausencia de tono lechoso; después de 3 ho- ras, sin tono lechoso apre- ciable.

1                   .       Ejemplo 19

Se llevó a cabo este Ejemplo para determinar simplemente los límites de pH, en caso de existir, dentro de los cuales es válido el carácter crítico de la cantidad de dióxido de cloro añadida por cada parte de sulfuros.

5                   Se prepararon muestras de agua desionizada tamponada de valores de pH específicos, de acuerdo con Lange, N. A., Handbook of Chemistry, 10ª Edición (McGraw-Hill Co., Nueva York, N. Y. 1961), pág. 953. Se prepararon soluciones acuosas patrón de dióxido de cloro y se ajustaron a un pH de aproximadamente 10 con KOH 8N (aproximadamente 13 gotas/litro). El dióxido de cloro se añadió dentro de aproximadamente 2 segundos al agua desionizada tamponada que tenía un contenido de 40 ppm de sulfuros. Se utilizaron diversos niveles de pH y diversas cantidades de dióxido de cloro por cada parte de sulfuros, tanto dentro como fuera de las limitaciones críticas descritas en conexión con los Ejemplos 1 a 11 anteriores. Estos ensayos condujeron a las observaciones de que: (1) para algunos niveles de pH muy altos, no existía carácter crítico alguno aparente en cuanto a la cantidad de dióxido de cloro utilizada, dado que no se producía formación alguna de azufre libre tanto si se utilizaban como si no se utilizaban los parámetros de la presente invención; (2) este nivel superior de pH no parecía ser un valor único sino que variaba, dependiendo posiblemente de otros parámetros; (3) los parámetros críticos de la presente invención serían importantes sólo en aquellos sistemas en los que se formó azufre coloidal libre y se separó o podría haberse formado pero la formación se retardó o se evitó; y, (4) a un pH de aproximadamente 7 o semejante, podrían

30

1 requerirse cantidades mayores de dióxido de cloro por cada  
parte de sulfuros, p.ej. mayores de 3,5 ó 4 pdcpps. Subs-  
iguientemente se encontró que un nivel de 4 pdcpps eliminaba  
aparentemente el azufre libre a aproximadamente un pH de  
5 aproximadamente 6,7 a 7.

Ejemplo 20

Se realizaron una serie de ensayos sobre solucio-  
nes acuosas de sulfuros para determinar el efecto del pH so-  
bre la formación de azufre libre en las soluciones de sulfu-  
10 ros sin tratamiento con dióxido de cloro.

Una solución de 1.110 ppm de sulfuros en agua a  
un pH de 10,3 se trató con  $H_2SO_4$  5N gota a gota para reba-  
jar el pH de un modo escalonado desde 10,3 hasta aproxima-  
mente 7, en cuyo nivel no se formó cantidad alguna de azu-  
15 fre libre. Sin embargo, cuando se rebajó el pH a 6,8 desde  
7 se formaron inmediatamente grandes cantidades de azufre  
libre. Además, los ensayos realizados a niveles inferiores  
de contenido de sulfuros, p.ej. 40 ppm, 15 ppm, 10 ppm y  
6,6 ppm, revelaron que se forma azufre libre a niveles de  
20 pH inferiores, pero que probablemente no es detectable por  
inspección visual por debajo de concentraciones de sulfuros  
de aproximadamente 10 ppm.

A partir de estos ensayos, así como de los del  
Ejemplo 19 y otros en los que aparentemente se formó algo  
25 de azufre coloidal libre por tratamiento del agua con cloro  
o con niveles bajos de dióxido de cloro añadido lentamente,  
se llegó a la conclusión de que no era definible una limita-  
ción de pH, pero que la presente invención debe limitarse a  
aquellos sistemas en los que se forma azufre libre coloidal  
o se formaría en caso contrario durante el tratamiento, si  
30

1 éste no se realizase de acuerdo con la presente invención.

Ejemplos 21-67

5 Estos ejemplos ilustran en parte adicionalmente  
las observaciones arriba indicadas con respecto a la presen  
te invención y demuestran en parte que una limitación defi-  
nible del pH sería inapropiada. Los niveles de pH, las par-  
tes de sulfuros, la relación de  $\text{ClO}_2$  a  $\text{S}^{=}$ , los períodos de  
adición y los resultados de los ensayos, se muestran en la  
10 Tabla III, como sigue:

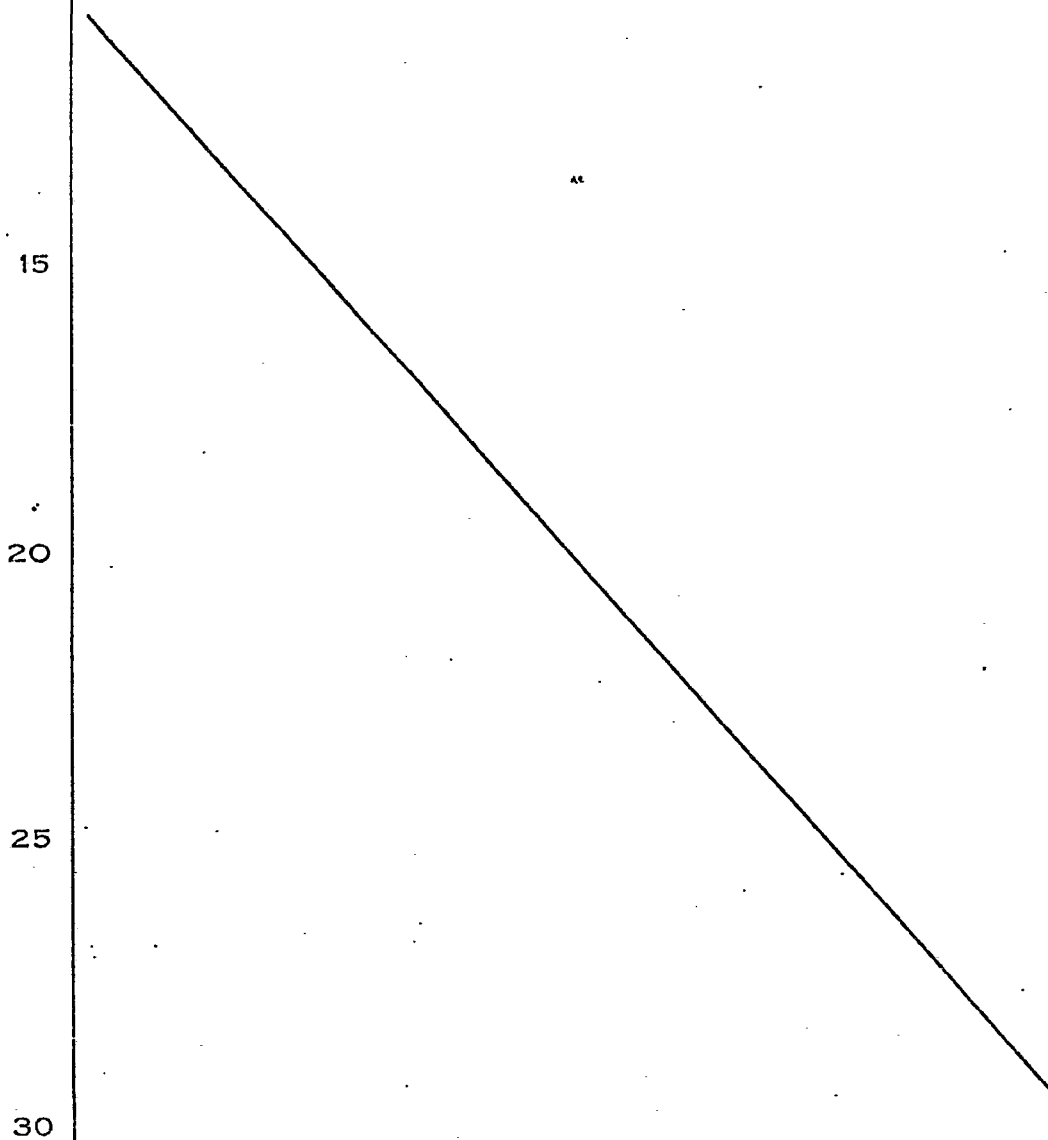


TABLA III - ENSAYOS DE VARIABLES MÚLTIPLES

Ejemplo	pH Inicial	pH Final	ppm de sulfuros	Relación de ClO <sub>2</sub> a S <sup>=</sup>	Período de adición (segs.)	ClO <sub>2</sub> residual (ppm después de 20 segs.)	S <sup>=</sup> residual (ppm después de 1 min.)	Observaciones
21	7,3	7,1	6,6	3	2	0	0,14	Ausencia de tono lechoso después de 2 horas. Después de 2 horas, 0,02 de sulfuros, sin olor. Ningún cambio después de 6 horas.
22	7,3	7,1	6,6	3,25	2	0	0,22	Ligero olor. Ausencia de tono lechoso en 1 hora. Después de 2 horas, ausencias de tono lechoso y de olor, con 0,02 de sulfuros. Después de 2 horas, sin cambios.
23	7,3	7,1	6,6	3,5	2	0	0,45	Olor moderado. Ausencia de tono lechoso en 1 hora. Después de 2 horas, ausencia de tono lechoso y de olor, con 0,02 de sulfuros. Después de 6 horas, sin cambios.
24	7,3	7,1	6,6	3,75	2	0	0,08	Olor apenas perceptible. Después de 1 hora, ausencia de tono lechoso y de olor, con 0,02 de sulfuros. Después de 6 horas, sin cambios.
25	7,3	7,0	6,6	4	2	0	0,08	Olor apenas perceptible. Después de 1 hora, ausencia de tono lechoso y de olor, con 0,02 de sulfuros; después de 3 horas, sin cambios.

30 25 20 15 10 5

30 50 N 50 N 50 50 50 50

TABLA III - ENSAYOS DE VARIABLES MÚLTIPLES (Continuación)

Ejemplo	pH		ppm de Relación de ClO <sub>2</sub> a S=		Período de adición (segs.)	ClO <sub>2</sub> residual (ppm des- pués de 20 segs.)	S= residual (ppm des- pués de 1 min.)	Observaciones
	Inicial	Final	ros	a S=				
26	7,3	7,2	6,6	2	2	0	0,6	Olor pronunciado
27								Parte del agua del Ejemplo 26 se acidificó a pH 6,8
28	7,3	7,3	10	4	2	0,08	0,04	Sin olor
29	7,3	7,3	10	4	6	0,02	0,02	Sin olor
30	7,7	6,8	15	4	2	0,08	0	Sin olor

Ausencia de tono lechoso después de 1 hora, pero olor pronunciado. Parte del agua se puso en una botella provista de tapón; ausencia de tono lechoso y de olor después de 72 horas.  
 Puesta en botella tapada durante 72 horas, al final de las 72 horas el pH era todavía 6,8, sin tono lechoso ni olor, con 0,02 de sulfuros.  
 Tono lechoso dudoso después de 3 horas.- Transpa- rente, sin tono lechoso después de agitar durante 18 horas.  
 Tono lechoso dudoso o nu- lo. Ausencia de tono le- choso después de 18 horas.  
 Tono lechoso en 2 min., lige- ramente turbio en 5-10 min., lige- ra turbidez después de 24 horas.

TABLA III - ENSAYOS DE VARIABLES MÚLTIPLES (Continuación)

Ejemplo	pH Inicial	pH Final	ppm de sulfuros	Relación de ClO <sub>2</sub> a S=	Período de adición (segs.)	ClO <sub>2</sub> re- sígnal dual (ppm después de 20 seg.)	S= resí dual (ppm después de 1 min.)	Sin olor	Observaciones
31	8,4	6,9	15	4	2	0,08	0	0	Se utilizó agua del grifo hervida y enfiada, sin gases disueltos. Tono lechoso apenas detectable después de 20 min, y nulo después de 24 horas. Turbidez en 5 min.
32	7,3	5,1	40	2	2	0	0	0	Tono lechoso en 2 min.- Turbidez en 5 min. Turbio después de 24 horas y 72 horas.
33	7,7	6,5	40	3	2	0	0	0	Tono lechoso en 2 min.- Turbidez en 5 min. Turbio después de 24 horas y 72 horas.
34	7,7	6,5	40	3	8	No se ensayó	No se ensayó	0	Tono lechoso en 2 min.- Turbio todavía después de 24 horas.
35	7,7	6,4	40	3,25	2	Trazas	0	0	Tono lechoso apenas detectable en 4 minutos. Ligera turbidez después de 1 hora.- Sin cambios después de 24 horas ó 72 horas.
36	7,7	6,3	40	3,5	2	0,95	0	0	Tono lechoso apenas detectable en 5 min.- Tono lechoso definido después de 1 hora.- Sin cambios después de 24 horas y 72 horas.

30 25 20 15 10 5 0

TABLA III - ENSAYOS DE VARIABLES MÚLTIPLES (Continuación)

pH  
 Ejemplo Inicial Final  
 ppm de Relación de ClO<sub>2</sub> a S=2  
 sulfu- de ClO<sub>2</sub> a S=2  
 ros  
 Período de adición (segs.)  
 ClO<sub>2</sub> re- S= resi-  
 gual dual  
 (ppm des  
 pues de  
 1 min.)

Observaciones

37 7,7 6,2 40 4,0 2 10,0 0  
 Tono lechoso apenas detecta-  
 ble en 5 min.-- Tono lecho-  
 so definido en 1 hora.-- Sin  
 cambios después de 24 ó 72  
 horas.

38 7,7 6,3 40 3,75 2 3,0 0  
 Tono lechoso apenas detecta-  
 ble en 5 minutos. Tono le-  
 choso definido en 1 hora.--  
 Sin cambios después de 24  
 ó 72 horas.

30 25 20 15 10 5 1

TABLA III - ENSAYOS DE VARIABLES MÚLTIPLES (Continuación)

Ejemplo	pH Tamponado	ppm de sulfuros	Relación de ClO <sub>2</sub> a S <sup>=</sup>	Período de adición (segs.)	ClO <sub>2</sub> residual (ppm des pués de 20 seg.)	S <sup>=</sup> residual (ppm des pués de 1 min.)	Observaciones
39	5,1	15	4	2	0,1	0	Ausencia de tono lechoso inicial.- Nulo en 30 min, nulo en 2 horas, nulo en 24 horas. Tono lechoso en 2 min.- Turbidez en 10 min.
40	5,1	15	2	2	0	0	Fuerte olor de H <sub>2</sub> S
41	5,2	15	3	2	0	0	Olor perceptible de sulfuros
42	6,2	15	4	10	1,0	0	Tono lechoso apenas perceptible en 4 min.- Igual después de 30 min.- Tono lechoso apreciable después de 24 horas.- Sin olor después de 30 min. El agua tenía color de paja. Tono lechoso muy ligero después de 15 min.- Igual después de 1 hora y 24 horas.
43	6,3	15	4	2	0,1	0	Tono lechoso apenas detectable en 20 min.- Igual en 1 hora.- Sin tono lechoso detectado después de agitar durante 24 horas.
44	6,8	15	4	2	0,08	0	Ausencia de tono lechoso inmediato.- Tono lechoso apenas detectable cuando se observó a la luz solar después de 1 hora. Igual a las 24 horas.
45	6,8	40	4	2	1,7	0	Transparente.- Ausencia de tono lechoso después de 1, 2 y 24 horas.- ClO <sub>2</sub> residual después de 24 horas: 0,35 ppm.

TABLA III - ENSAYOS DE VARIABLES MÚLTIPLES (Continuación)

Ejemplo	pH Tamponado	ppm de sulfuros	Relación de $ClO_2$ a $S^{2-}$	Período de adición (segs.)	$ClO_2$ residual (ppm)	$S^{2-}$ residual (ppm)	Observaciones
46	6,8	40	2	2	0	2,3	Olor fuerte Turbidez inmediata
47	6,8	40	3	2	0	0,2	Olor ligero Tono lechoso inmediato.- Turbidez en 2 minutos.
48	6,8	40	3,5	2	0	0,05	Ausencia de olor Tono lechoso en 1 min., pero apenas perceptible con luz solar directa.
49	7,3	40	2	2	0	0	Olor fuerte Turbidez en 1 min.
50	7,3	40	3	2	0	0	Ausencia de olor Tono lechoso en 1 min.- Turbidez en 5 min.- No se realizó ensayo de sulfuros, pero no se detectaba olor alguno.
51	7,3	40	3,25	2	0	0	Ausencia de olor Tono lechoso en 1 min.- Turbidez en 2 min.- No se detectaba olor alguno.
52	7,3	40	3,5	2	No se terminó	0	Ligero tono lechoso en 2 min. Turbidez muy ligera en 30 min.
53	7,5	15	4	2	0,08	0	Transparente.- Ausencia de tono lechoso después de 1 hora y de 24 horas.
54	7,5	15	4	12	0,08	0	Tono lechoso apenas detectable con luz solar después de 20 min.- Igual después de 24 horas.

30

25

20

15

10

5

-

TABLA III - ENSAYOS DE VARIABLES MÚLTIPLES (Continuación)

30	25	20	15	10	5	1
Ejemplo Tamponado pH	ppm de sulfuros	Relación de ClO <sub>2</sub> a S <sup>2-</sup>	Período de adición (segs.)	ClO <sub>2</sub> residual (ppm)	S <sup>2-</sup> residual (ppm)	Observaciones
55	20	2,5	2	0	0,7	Muy ligero tono lechoso después de 10 minutos.- Olor perceptible.- Transparente, sin tono lechoso después de 24 horas.- Sin olor.
56	40	2,5	2	0	Olor fuerte	Tono lechoso en 2 min.- Turbidez en 5 minutos.
57	40	2	2	0	Olor fuerte	Transparente.- Ausencia de tono lechoso después de 1 hora.- Igual después de 2 horas.
58	40	2	2	0	8,5 Olor fuerte	Tono lechoso en 5 min.- Turbio en 10 min., después de permanecer durante una noche en vaso abierto y en una botella con tapón, desaparecieron el tono lechoso y la turbidez.- Ausencia de olor de sulfuros, 0,0 ppm.
59	40	3	8	0	1,9 Olor fuerte	Se desarrolló tono lechoso en 5 min.- El tono lechoso se desvaneció en 1 hora.- Agua transparente, sin olor de sulfuros.
60	40	2	2	0	12,0	Transparente, sin tono lechoso después de 1 hora.- Dejado en botella tapada durante una noche: todavía transparente; sulfuros = 0,12, con olor ligero.

60 25 20 5 0 5 1

TABLA III - ENSAYOS DE VARIABLES MULTIPLES (Continuación)

Ejemplo	pH Tamponado	ppm de sulfuros	Relación de ClO <sub>2</sub> a S=	Período de adición (segs.)	ClO <sub>2</sub> residual (ppm después de 20 seg)	S= residual (ppm después de 1 min.)	Observaciones
61	8,9	15	4,5	2	No se ensayó	0,1	Sin olor lechoso después de 3 horas.
62	9,0	15	2	2	0	5,5	Olor fuerte
63	9,0	15	4	2	0	0,9	Olor apreciable
64	9,3	40	3	5	0	5,5	Transparente, sin tono lechoso después de 2 horas.
65	9,3	40	2	2	0	14,5	Sin tono lechoso después de 2 horas; fuerte olor de sulfuros
66	11,1	40	3	2	0		Transparente, sin tono lechoso después de 2 horas.
67	11,1	40	3	5	0	0,2	Olor perceptible después de 2 horas.

Ejemplo 68

1 Se añadió solución patrón de sulfuros a cada uno  
de dos vasos que contenían agua corriente del grifo para  
dar aproximadamente 10 ppm de sulfuros. Se añadió cloro,  
5 equivalente a 100 ppm (relación 10:1), a un vaso y dióxido  
de cloro, equivalente a sólo 40 ppm (relación 4:1), al se-  
gundo vaso. Al cabo de un minuto, el agua de los dos vasos  
estaba totalmente transparente y exenta de turbidez. Sin  
embargo, pasados tres minutos el agua tratada con cloro  
10 presentó turbidez, creyéndose que ésta se debía a azufre co-  
loidal libre. Por el contrario, el agua tratada con dióxido  
de cloro permanecía perfectamente transparente y poseía to-  
davía este estado de transparencia a la conclusión de la de-  
mostración, unos 45 minutos después.

Ejemplo 69

15 Se pusieron volúmenes iguales de agua sin filtrar  
contaminada con aceite en cada uno de dos vasos y se añadió  
a cada vaso solución patrón de sulfuros para producir una  
20 solución de concentración 10 ppm. La alta turbidez del agua  
indicaba que sería difícil observar cualquier posible aumen-  
to de turbidez que pudiera ser atribuido a azufre libre. Sin  
embargo, 100 partes de cloro y sólo 40 ppm de dióxido de  
cloro, respectivamente, se añadieron como en el ensayo con  
25 el agua del grifo. Después de dejar pasar un período de 10  
minutos para que el agua adquiriese un estado más reposado,  
resultó evidente que el agua tratada con cloro poseía una  
turbidez considerablemente mayor que la tratada con dióxido  
de cloro. Se repitieron estos ensayos utilizando agua fil-  
30 trada contaminada con aceite con 40 ppm de sulfuros en lu-

1 gar de 10 ppm. Esto representaba el contenido máximo de sulfuros que se había encontrado en una muestra de agua de refinería, y la filtración eliminó gran parte de la turbidez. Volúmenes iguales del agua filtrada se inocularon con 40  
5 ppm de sulfuros. A uno de los vasos se añadió dióxido de cloro, equivalente a 160 ppm (relación 4:1), y al segundo vaso se añadió cloro, equivalente a 400 ppm (relación 10:1). Casi instantáneamente, el agua tratada con cloro exhibió una intensa turbidez, mientras que el agua tratada con dióxido de cloro permanecía perfectamente transparente. Un ensayo de sulfuros realizado aproximadamente 10 minutos después sobre el agua transparente, demostró la ausencia de sulfuros residuales.

#### Ejemplo 70

15 Un sistema de eliminación de aguas residuales perteneciente a un campo de pozos de petróleo que contenía aproximadamente 15 partes de sulfuros y que estaba contaminado con petróleo, se trató con más de 60 ppm de dióxido de cloro (esto es, a 4 pdcpps) en un período de adición de aproximadamente un segundo por adición de una sola vez. Las observaciones indicaron que no se había formado cantidad alguna de azufre coloidal libre, mientras que un tratamiento previo con cloro había dado como resultado la formación aparente de azufre coloidal libre. Asimismo, el análisis del  
20 agua tratada demostró que sustancialmente se habían convertido todos los componentes de sulfuros.

25

30



1 cada parte de sulfuros y por segundo.

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicho dióxido de cloro se añade en una cantidad de al menos aproximadamente 3,25 partes de dióxido de cloro  
5 por cada parte de sulfuros.

5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicho dióxido de cloro se añade en una cantidad de al menos aproximadamente 4,0 partes de dióxido de cloro por cada parte de sulfuros.

10 6ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicho dióxido de cloro se añade a una velocidad de al menos aproximadamente 0,5 partes de dióxido de cloro por cada parte de sulfuros y por segundo.

15 7ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicha solución acuosa contiene bacterias reductoras de los sulfatos y en el que dicho tratamiento da como resultado la eliminación sustancial de dichas bacterias.

20 8ª.- El procedimiento de la reivindicación 7ª, en el que dicho dióxido de cloro se añade: (i) en una cantidad de al menos aproximadamente 3,0 partes de dióxido de cloro por cada parte de sulfuros; y (ii) a una velocidad de al menos aproximadamente 0,4 partes de dióxido de cloro por cada parte de sulfuros y por segundo.

25 9ª.- El procedimiento de la reivindicación 8ª, en el que dicho dióxido de cloro se añade: (i) en una cantidad de al menos aproximadamente 3,25 partes de dióxido de cloro por cada parte de sulfuros; y (ii) a una velocidad de al menos aproximadamente 0,5 partes de dióxido de cloro por cada parte de sulfuros y por segundo.

30 10ª.- El procedimiento de la reivindicación 9ª,

1 en el que dicho dióxido de cloro se añade en una cantidad de al menos aproximadamente 4 partes de dióxido de cloro por cada parte de sulfuros.

5 11ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicha solución acuosa está contaminada con aceite de petróleo y contiene al menos aproximadamente 10 partes por millón de compuestos de sulfuros.

10 12ª.- El procedimiento de la reivindicación 11ª, en el que dicho dióxido de cloro se añade: (i) en una cantidad de al menos aproximadamente 3,0 partes de dióxido de cloro por cada parte de sulfuros; y (ii) a una velocidad de al menos aproximadamente 0,4 partes de dióxido de cloro por cada parte de sulfuros y por segundo.

15 13ª.- El procedimiento de la reivindicación 12ª en el que dicho dióxido de cloro se añade: (i) en una cantidad de al menos aproximadamente 3,25 partes de dióxido de cloro por cada parte de sulfuros; y (ii) a una velocidad de al menos aproximadamente 0,5 partes de dióxido de cloro por cada parte de sulfuros y por segundo.

20 14ª.- El procedimiento de la reivindicación 13ª, en el que dicho dióxido de cloro se añade en una cantidad de al menos aproximadamente 4 partes de dióxido de cloro por cada parte de sulfuros.

25 15ª.- Un procedimiento mejorado para purificar una solución acuosa que contiene contaminantes de compuestos de sulfuros.



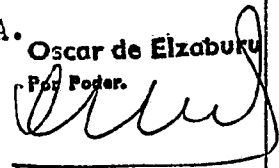
1 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

5

Madrid, 03. JUN. 1977

P.A. Oscar de Elzaburu  
Por Poder.



10

15

20

25

DNM30