

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 21	NÚMERO 463806	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION - 3 NOV. 1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NÚMERO	32 FECHA	33 PAIS
76 33076	3 Noviembre 1976	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	Co2C	

54 TITULO DE LA INVENCION
"Procedimiento para la eliminación de los iones CN^{--} presentes en aguas residuales"

71 SOLICITANTE (S)
SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE (PRODUCTION)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Tour Aquitaine 92400 Courbevoie, Francia

72 INVENTOR (ES)
Jean Pierre Bernat

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
M. Curell Suñol

3152 B.217
EX-FR

BAD ORIGINAL

P A T E N T E D E I N V E N C I O N :

por VEINTE años

solicitada en España a favor de SOCIETE NATIONALE DES
ACQUITAINE (PRODUCTION), de nacionalidad francesa, domiciliada en Tour Aquitaine 92400 Courbevoie, Francia, por "Procedimiento para la eliminación de los iones CN^- presentes en aguas residuales", con prioridad de la solicitud francesa 76 33076 de fecha 3 Noviembre 1976. - - - - -

DESCRIPCIÓN

10. La invención se refiere a un nuevo procedimiento de eliminación de cianuros de diversas aguas residuales. La misma comprende también una instalación para la realización de este procedimiento, si bien no se reivindica expresamente.

15. Las aguas residuales, cargadas de cianuros, se encuentran a la salida de diferentes talleres industriales; en particular en siderurgia y en las coquerías, las mismas pueden titular hasta 20 mg de CN^- por litro; la galvanoplastia expulsa baños usados que contienen de 10 a 50 g de cianuros por litro y unas aguas de aclarado con contenidos va-

riables, que pueden llegar hasta 0,4 g/l expresado en NaCN ; concentraciones variables de CN^- se hallan también en las aguas calidas de tratamientos térmicos. Como la legislación solamente tolera cantidades de CN por debajo de 0,1 a 1 mg/l, según el medio receptor, es absolutamente necesario proceder a la eliminación elevada de los cianuros contenidos en estas diferentes aguas residuales, antes de expulsarlas a la naturaleza. Vista la importancia de este problema, se han aplicado hasta el presente varios métodos de eliminación, pero cada uno de ellos presenta algún punto débil o inconveniente, lo que hace que se haga sentir siempre la necesidad de un procedimiento de descianuración más eficaz y económico. Así, el tratamiento de las aguas residuales por medio de reactivos químicos, en particular de oxidantes tales como el hipoclorito, ácido Caro, cloro, etc., exige grandes cantidades de reactivos y es inconveniente para los afluentes ricos en cianuros; la oxidación electrolítica, que elimina el CN^- en el ánodo, produce la reacción inversa en el cátodo, lo que impone la adición de oxidantes; en cuanto a la destrucción térmica, catalítica, que implica una tecnología compleja, es realizable solamente en grandes unidades de tratamiento. Por otra parte, todos los procedimientos mencionados introducen en el efluente unos reactivos salinos, por tanto una polución secundaria; además, exigen aún un tratamiento ulterior de eliminación de cationes metálicos, distintos que los alcalinos, cuando dichos cationes están presentes en los cianuros a eliminar. - - - - -

La presente invención permite suprimir los inconvenientes precitados de los métodos conocidos; la misma aporta un procedimiento que no exige la introducción de ningún reactivo en las aguas residuales a tratar y que, en una sola y única operación, elimina a la vez el ión CN^- y los cationes eventualmente existentes en el efluente. El nuevo procedimiento es además muy económico y elimina los efluentes con un rendimiento elevado. - - - - -

El nuevo procedimiento según la invención, que comprende la destrucción del ión CN^- por oxidación anódica, está caracterizado porque se hace pasar el agua residual, que contiene cianuros, por el compartimiento anódico de un electrodiálisis cuya membrana semipermeable, que separa este compartimiento anódico de la región catódica, es permeable a los cationes, mientras que la región catódica está recorrida por una solución salina o/y básica. - - - - -

Así, según la invención, mientras el CN^- es oxidado en la región anódica del electrodiálisis, los cationes, que han atravesado la membrana, se descargan sobre el cátodo. Se eliminan por tanto simultáneamente los iones CN^- y los cationes de las aguas residuales; es suficiente para ello que el caudal de las aguas a tratar, a través del compartimiento anódico, sea proporcional a la corriente eléctrica que pasa por la célula electrodiálisis. Es preciso además controlar el pH en los dos compartimientos. Por otra

parte, el agua auxiliar, que se hace fluir a través del compartimiento catódico, es llevada a una salinidad y un pH convenientes para que la diálisis de los cationes pueda regularse normalmente con descarga de sus cationes sobre el cátodo. - - - - -

10. El compartimiento catódico puede ser la sede de un depósito electrofítico de metal, por ejemplo Zn, Fe, Cu, etc., que provienen de las aguas residuales, y un desprendimiento de hidrógeno debido a la descarga de los cationes alcalinos o/y de precipitación de hidróxidos de metales que provienen de las aguas a purificar. Cualquiera que sea el proceso que tiene lugar, los cationes son eliminados, por el procedimiento según la invención, gracias a su migración a través de la membrana semipermeable. - - - - -

15. La diferencia de potencial a aplicar entre el ánodo y el cátodo del electrodializador depende naturalmente de los diferentes factores, en particular de la distancia de sus electrodos y de la resistividad de las disoluciones anódicas y catódicas. Prácticamente, el procedimiento según la invención funciona en general con diferencias de potencial de aproximadamente 5 a 15 voltios y muy a menudo de 9 a 13 voltios. La densidad de la corriente anódica debe permanecer entre ciertos límites para que la oxidación del ion cianógeno se realice correctamente, sin desprendimiento excesivo de oxígeno. La misma está comprendida generalmente entre 2 y 4 A/dm². En estas condiciones, las dos fases de log

- trucción del CN^- tienen lugar normalmente, es decir primero oxidación a ion cianico y a continuación oxidación de este último en nitrógeno y gas carbónico. El final de este proceso se traduce por la liberación del oxígeno y descenso del pH en el compartimiento anódico. Ello significa que, si la solución a tratar circula de abajo hacia arriba, en continuo, a lo largo del ánodo, la formación del cianato tiene lugar en la parte inferior de este último, la transformación del cianato en CO_2 y N_2 se produce más arriba, mientras que en la parte más alta del compartimiento, antes de la salida del líquido, tiene lugar el desprendimiento del oxígeno. -
- 5.
- 10.

- La experiencia ha demostrado que la realización del procedimiento según la invención da los mejores resultados cuando el pH del flujo anódico está comprendido entre 10 y 13,5 y, preferentemente, en el margen de 11 a 13. - - - -
- 15.

- En lo que concierne a la solución a hacer pasar por el compartimiento catódico, debe asegurarse una conductividad suficiente al líquido de la región catódica para ello, la misma puede estar constituida por agua que contiene una baja concentración de una sal inofensiva, tal como por ejemplo $NaCl$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 u otros, o bien de una base de las que la más económica es la sosa. Esta concentración es preferentemente tal que la resistividad del líquido catódico pueda alcanzar hasta 1.000 ohm.cm, en particular de 25 a 1.000 ohm.cm, o mejor de 200 a 600 ohm.cm. Los pH preferidos del compartimiento catódico se sitúan entre aproximadamente
- 20.
- 25.

9 y 14, más especialmente 11 a 13. - - - - -

5. El procedimiento según la invención puede realizarse en unos electrodializadores del tipo conocido, provistos de medios para la circulación de líquidos a través de sus dos compartimientos así como unos aparatos para el control del pH. Los electrodos del electrodializador pueden ser de materiales usuales; convienen en particular unos electrodos de hierro recubiertos de plomo, de titanio, o de tántalo platinado o rodado. - - - - -

10. En el plano anexo, se ha representado en 1 el electrodializador cuyo compartimiento anódico 2 está separado del compartimiento catódico por una membrana semipermeable, catiónica 4. La referencia 5 designa una línea del conductor eléctrico que alimenta el ánodo 2', mientras que 6 es el conductor correspondiente que llega al cátodo 3'. La alimentación eléctrica se realiza a partir de un tablero 7 de distribución de corriente continua, bajo una tensión del orden de 5 a 15 voltios. - - - - -

20. Una cuba intermedia 8 contiene una carga de las aguas residuales a tratar, que contienen los cianuros que deben ser eliminados; se procede al ajuste del pH por unos medios no representados en el plano, a consecuencia de la medida del pH efectuada con el aparato de control 9-9'. El líquido de la cuba 8 es bombeado con la ayuda de la bomba 10, por la conducción 11 a la parte baja del compartimiento

25.

ánodos 2; el mismo atraviesa la región anódica de abajo hacia arriba a lo largo de la membrana 4 y del ánodo 2° para salir por la canalización 12 en la parte alta del electro-dializador. Cuando el aparato es utilizado en continuo, la 5. válvula 13 sobre el conducto 12 está cerrada, estando abierta la válvula 14. Las aguas residuales descloruradas salen entonces según la flecha situada a la derecha de la válvula 14. Por el contrario, en el caso de trabajo en discontinuo, la válvula 13 está abierta y la 14 está cerrada; el líquido, 10. que sale del dializador, vuelve entonces a la cuba 8 donde su pH es reajustado. Unas extracciones de este líquido se someten al análisis y la circulación es parada cuando el contenido en OH^- ha descendido por debajo del límite deseado; se procede entonces a la evacuación de las aguas así tratadas, lo que se efectúa por una tubería no representada en 15. el plano, a nivel de la bomba 10. - - - - -

Durante la electrodiálisis, el compartimiento catódico 3 es alimentado por la parte baja por la conducción 15 con una solución apropiada, por ejemplo de sosa, cloruro 20. de sodio, que viene de la cuba 16. La circulación está asegurada por la bomba 17. Esta solución atraviesa el compartimiento catódico 3 a lo largo del cátodo 3' y la membrana 4; durante este trayecto, la misma recibe unos cationes que, bajo el efecto de la diferencia de potencial entre 2' y 3', 25. atraviesa la membrana 4 para emigrar hacia el cátodo 3'. En la parte alta del electro-dializador, la solución sale por

el conducto 18. En el caso de trabajo en continuo, la válvula 19 está cerrada, mientras que la válvula 20 está abierta; por esta última, la solución catódica es enviada a un aparato no representado donde es tratada con el fin de su reutilización. Según que los cationes, recogidos en el compartimiento 3, han dado lugar a una alcalinización de la solución o/y a la precipitación de hidróxidos metálicos, la solución es simplemente analizada y convenientemente diluida o/y filtrada, neutralizada y diluida. Cuando los cationes recogidos se depositan sobre el electrodo 3', éste es reemplazado de tiempo en tiempo. - - - - -

Si la operación es conducida en discontinuo, se cierra la válvula 20 mientras que la válvula 19 se deja abierta; la solución de la cuba 16 circula entre la cuba y el compartimiento 3 tanto tiempo como su composición permanece apropiada. En este modo operativo, se interpone un filtro 21 sobre el trayecto de la solución, entre la bomba 17 y el compartimiento 3, para retener los sólidos, particularmente los hidróxidos metálicos, eventualmente precipitados en el compartimiento catódico. - - - - -

La membrana semipermeable 4 puede ser del tipo bien conocido en la técnica, no hay pues lugar a describirla aquí. La preparación de algunas de las membranas, utilizables en la presente invención, se describe por ejemplo en la patente francesa n° 1.297.599 y en la patente suiza n° 305.105. Se anotarán por tanto aquí solamente algunas designaciones

naciones comerciales de las membranas semipermeables catódicas que se pueden procurar fácilmente en el comercio. Estas son, por ejemplo, las membranas A.M.F. de los tipos C 60 y C 100; IONAC tipo NO 3142 y 3470; IONICS tipo CR 61 AKL 5. 183; TS.Ltd. tipo CL 25 T; AGI tipo CR 1 y DE 1; RUMI & HAAS tipo C 1 y PERMUTIT C 10. Las membranas del comercio presentan generalmente capacidades de intercambio iónico de 1 a 2,8 meq./g. Es desde luego deseable elegir las membranas cuyo comportamiento a la rotura sea lo mejor posible y la resistencia eléctrica baja. - - - - - 10.

Un factor importante está constituido por la distancia entre los electrodos y entre la membrana y cada uno de los electrodos. A fin de reducir al mínimo la resistencia eléctrica del líquido, se tiene interés en tener una distancia tan pequeña como sea posible. En la realización 15. de la invención, la separación "e" entre cada uno de los electrodos 2' y 3' y la membrana 4 puede ser de 1 a 30 mm, y preferentemente, de 1 a 5 mm. - - - - -

A título de ejemplo no limitativo, destinado a la 20. ilustración de la invención, se dan unos datos sobre un modo de desaciduración que utiliza el aparato descrito más arriba. - - - - -

- El efluente a tratar es una solución acuosa que 25. contiene por litro 5 mg de Cl^- ; el catión principal es el sodio acompañado de una pequeña proporción de Zn . - - - - -

- Los electrodos son de hierro doblados de plomo y presentan cada uno una superficie de $0,5 \text{ dm}^2$. - - - - -

- La membrana semipermeable es una NEU SEPTA tipo CL 23 T de una superficie de $0,5 \text{ dm}^2$. - - - - -

5. - La separación "e" de la membrana con respecto a cada uno de los electrodos es de 1 mm, estando dispuestos unos separadores para impedir a la membrana tocar los electrodos. - - - - -

10. - La solución a tratar es alimentada a razón de 120 l/h a través del compartimiento catódico 2, mientras que 140 l/h de agua al 1% de NaOH circulan a través del compartimiento 3. - - - - -

- El pH de la solución a tratar está ajustado a 11,3. - - - - -

15. - Se opera bajo una diferencia de potencial de 15 voltios y la corriente pasada varía de 0,5 A al principio a 0,25 A al final de la operación. - - - - -

La eliminación prácticamente completa del cianuro se obtiene en 1 h. aproximadamente. - - - - -

20. El gasto de energía eléctrica, para la eliminación de los cianuros por el procedimiento de la invención, varía con la concentración de las aguas a tratar. Cuanto más

diluido está el cianuro, más necesidad de KWh por kg de CN^- a eliminar. Se dan algunos datos numéricos obtenidos en un mismo electrodiálizador bajo 12 voltios, con una separación "g" = 30 mm, para unas soluciones con contenidos reales de CN^- . Las cifras de CN^- g/l indican los niveles de las concentraciones: inicial y final. W_g es la energía en KWh consumida por kg de CN^- destruido. - - - - -

5.

10.

<u>CN^- g/l</u>	<u>W_g</u>
de 4,47 a 4,00	12,0
2,08 a 1,87	13,0
0,58 a 0,55	24
0,20 a 0,11	33

15.

El gasto de energía varía también con la naturaleza y el estado de la membrana semipermeable, y mucho con la separación entre esta membrana y los electrodos. Así, con una separación de 1 mm solamente entre la membrana y cada uno de los electrodos, bajo 12 voltios, se ha podido pasar en 3 minutos de 0,057 g/l CN^- a prácticamente 0 con 16,8 KWh por kg de CN^- eliminado. - - - - -

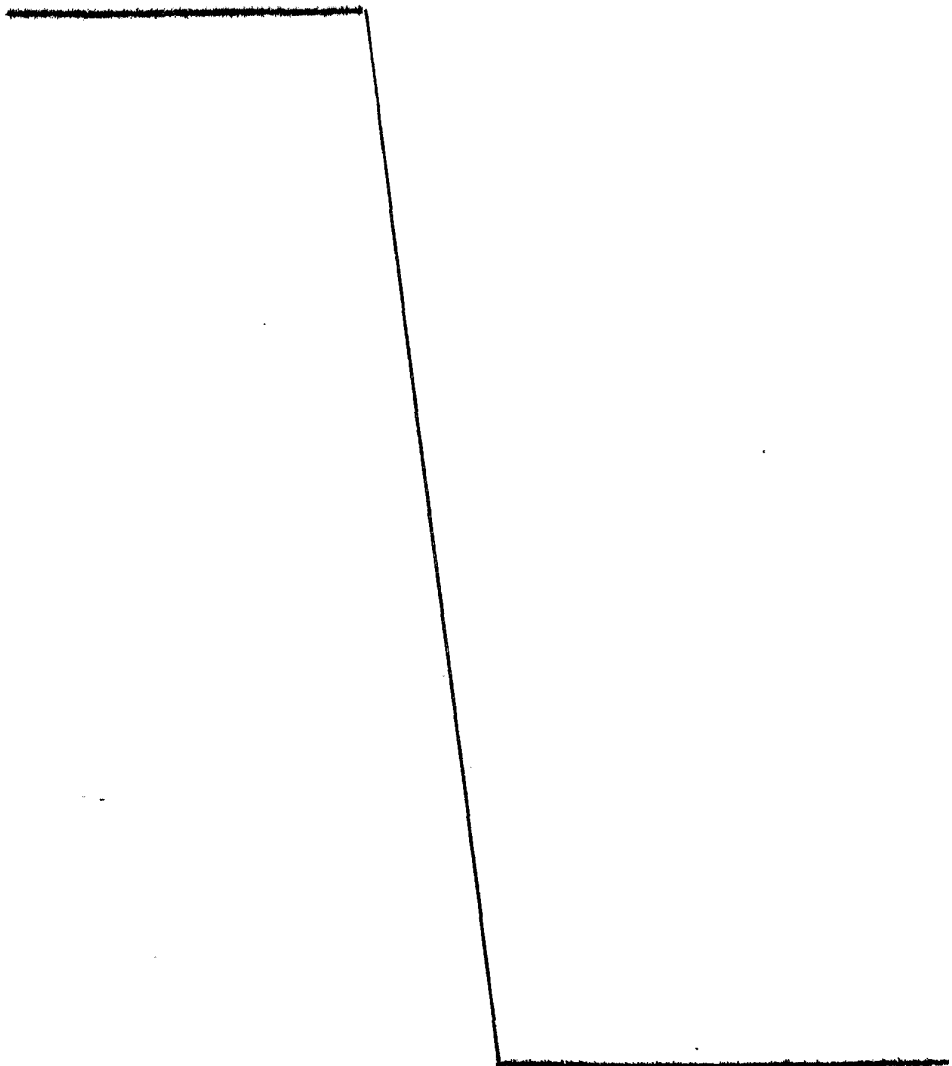
20.

Como media, prácticamente, los gastos de energía con el procedimiento según la invención, para eliminar 1 kg CN^- , son de aproximadamente 16 KWh para los baños galvanoplásticos. - - - - -

32 KWh para las aguas de salarado. - - - - -

Ello conduce a unos precios de corte de discriminación más ventajosos que los de los procedimientos conocidos. - - - - -

5. A los efectos consiguientes se declara de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento para la eliminación de los iones CN^- presentes en aguas residuales, por oxidación anódica, en el cual el agua a tratar (8) pasa por el compartimiento anódico (2) de un electrodiálisis (1) cuya membrana semipermeable (4), que separa este compartimiento anódico (2) de la región catódica (3), es permeable a los cationes, caracterizado porque se hace pasar una solución acuosa, salina o/y básica (16) a través del compartimiento catódico (3). - - - - -

10.

19. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución, que atraviesa el compartimiento catódico, tiene una concentración tal que el líquido catódico presenta una resistividad que puede alcanzar 1000 ohm.cm. - - - - -

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el cual el pH del agua residual a tratar es ajustado a un valor de 10 a 13,5, o mejor de 11 a 13, siendo la tensión entre los electrodos de 5 a 15 voltios y la densidad de la corriente anódica de 2 a 4 A/dm^2 , caracterizado porque la solución acuosa, que se hace pasar por el compartimiento catódico, es una solución de NaCl , Na_2SO_4 , K_2SO_4 o NaCl con una concentración regulada para que la resistividad de esta solución sea de aproximadamente 200 a 600 ohm.cm. -

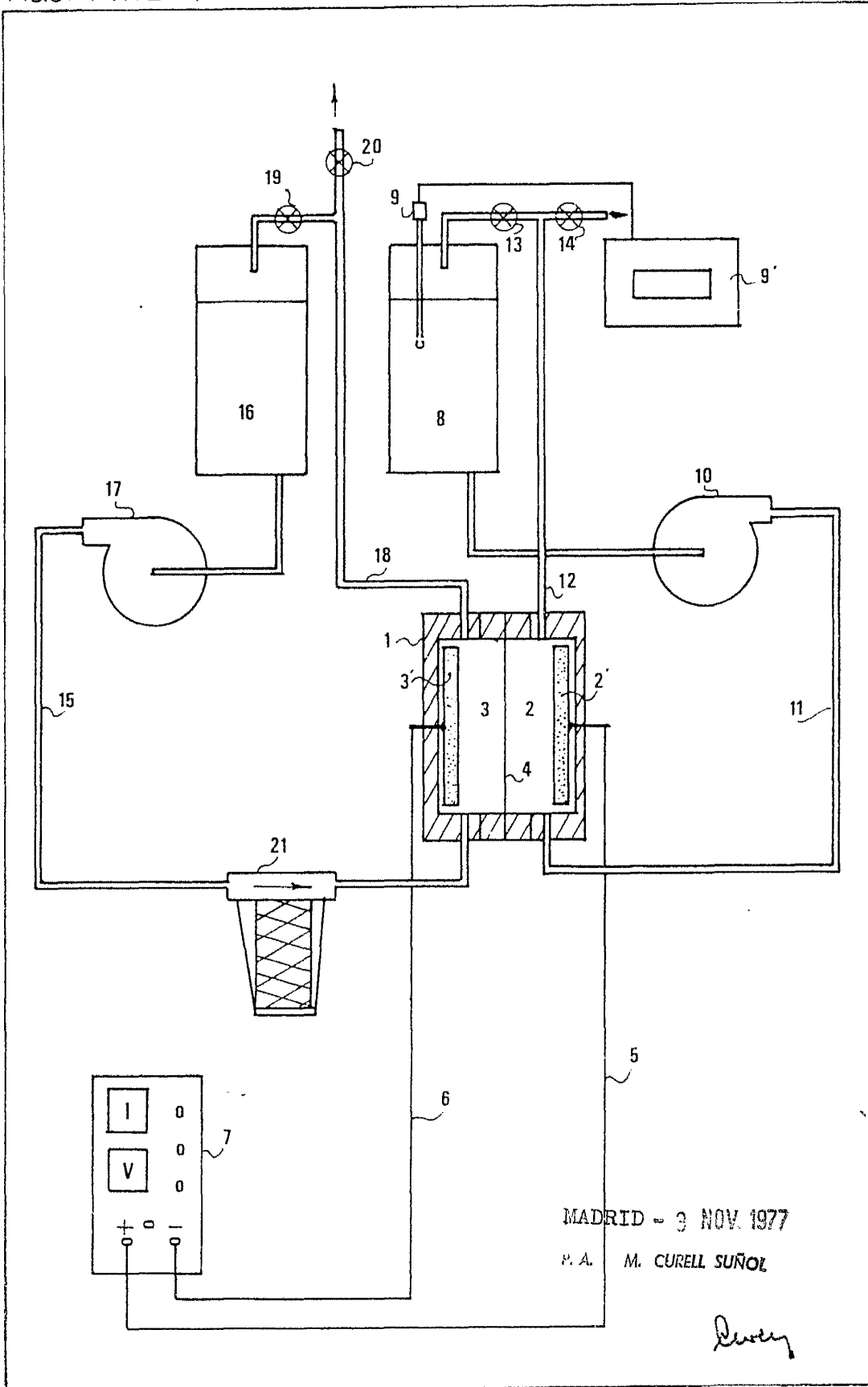
4.- "PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DE LOS IQ
NES CH" PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES". - - - - -

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de once hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

MADRID - 3 NOV. 1977

P.A. M. CURELL SUÑOL

Curell



MADRID - 3 NOV. 1977

P. A. M. CURELL SUÑOZ

Dewey