

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

486090

19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION	
	19.NOV.1979	

PATENTE DE INVENCION

Concedida en el Registro de acuerdo con las leyes que figuran en la presente publicación y el contenido de la memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 28 52 475.6-41	5.12.78	Rep.Fed.A1.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C02C5/04	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA DESCONTAMINACION, REGULABLE AUTOMATICAMENTE, DE AGUAS RESIDUALES QUE CONTIENEN IONES NITRITO"		
71 SOLICITANTE (S)		
DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main), República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Helmut Knorre y Joachim Fischer		
73 TITULAR (EN)		
74 REPRESENTANTE		
D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ		(P.- 72.841)

POOR
QUALITY

La invención se refiere a un procedimiento para la descontaminación regulable automáticamente, de aguas residuales que contienen iones nitrito, en el que los iones nitrito son oxidados para formar iones nitrato mediante peróxido de hidrógeno en el margen de pH débilmen-
5 te ácido.

Es sabido ya desde hace tiempo que se puede oxidar iones nitrito para formar iones nitrato mediante peróxido de hidrógeno en un margen de pH débilmente ácido.
10 Aunque el peróxido de hidrógeno representa un agente oxidante especialmente inocuo respecto al medio ambiente, su empleo para la descontaminación de aguas residuales que contienen iones nitrito en concentración desconocida o variable no ha dado hasta ahora resultados en la práctica, pues
15 to que la reacción de oxidación, conocida de por sí, no podía ser vigilada por técnicas de medición, y por consiguiente tampoco podía ser regulada automáticamente.

El procedimiento según la invención está caracterizado ahora porque durante el curso de la reacción de
20 oxidación, se añade el peróxido de hidrógeno continuamente o en porciones, con medición ininterrumpida del pH, y se interrumpe la adición cuando mediante ella ya no se produce ninguna disminución adicional del valor del pH.

El procedimiento según la invención hace posible reconocer con seguridad el final de la reacción de oxidación, incluso en caso de la descontaminación de aguas
25 residuales que contienen iones nitrito en concentración desconocida. En efecto, mientras tanto que el agua residual a descontaminar contiene aún iones nitrito, el valor del
30 pH se disminuye por la adición de peróxido de hidrógeno.

La disminución del valor del pH tiene lugar constantemente si el peróxido de hidrógeno se añade continuamente, o esporádicamente, si el peróxido de hidrógeno se añade en porciones. En cualquier caso, ciertamente de modo completamente independiente de las demás condiciones de reacción, que en todo caso influyen sobre la posición absoluta del valor final del pH, la disminución del valor del pH pasa a detenerse cuando prácticamente todos los iones nitrito están oxidados para formar iones nitrato, cuando por lo tanto el agua residual está completamente descontaminada. En

5

10

15

20

tonces, independientemente de la posición absoluta del valor final del pH, la nueva adición de peróxido de hidrógeno ya no da lugar a ninguna disminución adicional del valor del pH. La medida constante del pH durante el curso de la reacción de oxidación abre por consiguiente la posibilidad para la regulación automática de la adición de peróxido de hidrógeno, y asegura que ciertamente se haya añadido suficiente peróxido de hidrógeno para alcanzar una descontaminación completa del agua residual, pero por otra parte que no se haya desperdiciado innecesariamente peróxido de hidrógeno.

Puesto que la oxidación de los iones nitrito sólo se produce en un margen de pH débilmente ácido, en muchos casos, especialmente cuando la concentración de iones nitrito es relativamente pequeña, es conveniente ajustar primero el agua residual a descontaminar a un valor de pH de 4,0 o inferior, preferentemente a un valor de pH de 3,7, y sólo entonces empezar con la adición de peróxido de hidrógeno.

30 Sin embargo en otros casos, especialmente cuando

do la concentración de iones nitrito es relativamente alta, con este modo de trabajo existe el peligro de que se liberen mayores cantidades de óxidos de nitrógeno. Por consiguiente, en estos casos es ventajoso añadir al agua residual a descontaminar, ya a un valor de pH superior a 4,0, de preferencia a aproximadamente pH 7,0, una parte del peróxido de hidrógeno necesario para la oxidación completa de los iones nitrito contenidos, después reducir el valor del pH a 4,0 o menos, y añadir continuamente o en porciones el resto del peróxido de hidrógeno necesario. En este modo de trabajo puede ocurrir ocasionalmente que durante el ajuste del valor del pH, a consecuencia de una acidificación local excesiva en el lugar de adición del ácido, se inicie ya la reacción de oxidación antes de que toda el agua residual a descontaminar haya alcanzado un valor de pH de 4,0 o inferior. Puesto que por lo demás el valor del pH es disminuido por la reacción de oxidación, el consumo de ácido adicional para el ajuste del valor del pH es menor que cuando primero se ajusta el valor del pH y sólo después se añade peróxido de hidrógeno. El menor consumo de ácido adicional da lugar en este caso a que el valor final del pH, en términos absolutos, sea algo más alto que el caso del otro modo de trabajo. No obstante, de igual modo, también en este caso la descontaminación es prácticamente completa cuando la adición de más cantidad de peróxido de hidrógeno ya no da lugar a ninguna disminución adicional del valor del pH.

La evaluación por técnica de medición de las variaciones del valor del pH se facilita en el procedimiento según la invención si se emplea peróxido de hidrógeno de mayor concentración, de preferencia entre 30 y 50 por ciento

en peso. Si el peróxido de hidrógeno se añade en porciones, es ventajoso además que en cada adición individual llegue al agua residual a descontaminar al menos 0,1g. de peróxido de hidrógeno (calculado al 100%) por litro.

5 Para la medición constante del pH se pueden emplear todos los dispositivos de medición del pH usuales en el comercio. La regulación automática de la adición en porciones del peróxido de hidrógeno puede realizarse ventajosamente de manera tal que a una cadencia de adición regulada en función del tiempo, siga en cada caso una cadencia de observación regulada en función del tiempo. Entonces, el valor de pH medido al final de la cadencia de observación sirve en cada caso como magnitud de referencia para la inmediatamente siguiente cadencia de observación. Si por la
10 inmediatamente siguiente adición de peróxido de hidrógeno ya no se produce ninguna modificación del valor del pH, se suprime la adición de más cantidad de peróxido de hidrógeno.
15

20 El procedimiento según la invención se ilustra más detalladamente por los ejemplos siguientes. Los datos en tantos por ciento significan, cuando no se indica otra cosa, siempre tantos por ciento en peso.

Ejemplo 1:

25 1 litro de una solución de nitrito sódico con un contenido de 15 g. de NO_2^- /l y un pH inicial de 6,8, se ajustó primero lentamente con 9 ml de ácido sulfúrico diluído (diluída 1 : 4; aproximadamente 30% de H_2SO_4), a pH 3,75. Después, a esta solución acidificada se añadió, a aproximadamente 22°C y con agitación, peróxido de hidrógeno al 3%
30 hasta que el valor del pH de la solución permaneció constan-

te a 1,45. Para ello se necesitaron 28 ml de H_2O_2 ; esto corresponde a 100% de la teoría, referido al contenido inicial de NO_2^- . La comprobación analítica por vía húmeda del resultado de la descontaminación, mediante ácido sulfanílico y naftilamina, mostró que el contenido de nitrito de la solución había sido reducido a $< 1 \text{ mg } NO_2^-/l$.

Ejemplo 2:

5 litros de una solución con un contenido de 15 g de NO_2^-/l y un pH de 6,8 se mezclaron a temperatura ambiente ($\sim 22^\circ C$) primero con 130 ml de peróxido de hidrógeno al 35%, y a continuación el valor del pH de la solución se disminuyó lentamente con ácido sulfúrico diluido (diluido a 1 : 4; aproximadamente al 30%). A pH $\sim 4,3$ se inició la reacción de oxidación por acidificación local excesiva en el lugar de adición de ácido sulfúrico, y dió lugar a una disminución brusca a pH 3,0 (al contrario que en el ejemplo 1, en el que fueron necesarios 45 ml de ácido sulfúrico diluido/5 l de solución, aquí sólo fueron precisos en total 12 ml de ácido sulfúrico). Después, para la oxidación del nitrito restante, se añadió H_2O_2 al 35 por ciento, en porciones cada una de 4 ml a sendos intervalos de 1 minuto, hasta tanto que el valor del pH permaneció constante a 1,85. Para ello se necesitaron en total 146 ml de H_2O_2 ; esto corresponde a 104% de la teoría, referido al contenido inicial de nitrito. También en este caso la comprobación analítica por vía húmeda indicó que el contenido de nitrito había sido reducido a $< 1 \text{ mg } NO_2^-/l$.

Ejemplo 3:

4 litros de una solución neutra de nitrito sódico con un contenido de 5 g de NO_2^-/l se ajustaron primero

a pH 3,7, a temperatura ambiente, con ácido sulfúrico diluido (1 N - H_2SO_4), y a continuación se añadió peróxido de hidrógeno, en porciones cada una de 2 ml a sendos intervalos de 1 minuto, hasta que ya no se modificaba el valor del pH a 2,15. Para ello se necesitaron 26 ml de $H_2O_2 = 105\%$ de la teoría, referido al contenido inicial de nitrito. El contenido de nitrito pudo ser reducido a < 1 mg. de NO_2^-/l .

Ejemplo 4:

10 4 litros de una solución neutra de nitrito sódico, con un contenido de 2,5 g de NO_2^-/l , se ajustaron primero a pH 3,7, a temperatura ambiente ($\sim 22^\circ C$), con ácido sulfúrico diluido (1 N - H_2SO_4), y a continuación se añadió peróxido de hidrógeno en porciones cada una de 2 ml a sendos intervalos de 1 minuto, hasta que ya no se modificaba el valor del pH de la solución a 2,45. Para ello fueron necesarios 14 ml de $H_2O_2 = 113\%$ de la teoría, referido al contenido inicial de nitrito. El contenido de nitrito pudo ser reducido a < 1 mg de NO_2^-/l .

20 Ejemplo 5:

25 4 litros de una solución neutra de nitrito sódico, con un contenido de 0,5 g de NO_2^-/l , fueron ajustados primero a pH 3,75 con ácido sulfúrico diluido (1 N - H_2SO_4), y a continuación se añadió peróxido de hidrógeno, en porciones cada una de 1 ml a sendos intervalos de 1 minuto, hasta que - después de la cuarta adición - ya no se modificaba el valor del pH a 2,8. La adición de, en total, 4 ml de H_2O_2 corresponde a $\sim 160\%$ de la teoría, referido al contenido inicial de nitrito. El contenido de nitrito pudo ser disminuído a $< 0,1$ mg de NO_2^-/l .

Ejemplo 6:

4 m³ de un agua residual de una instalación de temple, con un contenido de 7,2 g NO₂⁻/l y un valor de pH de ~ 10, se ajustó primero a pH 3,7 con ácido sulfúrico diluido (~ 27% de H₂SO₄). A continuación se añadió peróxido de hidrógeno al 35% en porciones cada una de 10 litros a sendos intervalos de tiempo de 2 - 3 minutos, hasta que el valor del pH ya no se disminuía más al añadir más cantidad de H₂O₂; esto había ocurrido después de una adición de 60 litros de H₂O₂ y a un valor final de pH de 1,8. La cantidad añadida de H₂O₂ correspondía a 111% de la teoría, referido al contenido inicial de nitrito. El contenido residual de < 1 mg de NO₂⁻/l, determinado con una varilla de ensayo en cuanto a nitrito, pudo ser confirmado a continuación en el laboratorio por una comprobación analítica por vía húmeda.

Ejemplo 7:

4,2 m³ de un agua residual de una instalación de temple, con un contenido de 23 g de NO₂⁻/l y un valor de pH de ~ 10, se ajustaron primero a pH 7 con ácido sulfúrico diluido (~ 27% de H₂SO₄). Después al agua residual se le añadieron 130 litros de peróxido de hidrógeno al 35 por ciento, y a continuación el valor del pH se disminuyó a aproximadamente 3,7 por adición de más cantidad de ácido sulfúrico. De este modo se inició la oxidación del nitrito y dió lugar a una disminución del pH a 3,4. Para la oxidación completa del nitrito aún existente en este momento se añadió luego H₂O₂ al 35 por ciento, en porciones cada una de 10 litros a sendos intervalos de 2 - 3 minutos hasta que por una adición de más cantidad de H₂O₂ ya no se

— pudo comprobar ninguna modificación de pH. Esto se había conseguido a un pH final de 1,8 y una adición en total de 200 litros de H_2O_2 . Esto corresponde a un empleo de 111% de la teoría, referido al contenido inicial de nitrito.

5 El contenido residual de nitrito fué $< 1 \text{ mg NO}_2^-/l$.

Ejemplo 8:

1,2 m³. de un agua residual de una instalación de temple, con un contenido de 3,3 g de NO_2^-/l y un valor de pH de 9, fué primero acidificada a pH 3,7 con ácido sulfúrico diluido ($\sim 27\%$ de H_2SO_4). Luego, al agua residual se le añadió peróxido de hidrógeno al 50 por ciento, en porciones cada una de 400 ml a intervalos de 1 minuto, hasta que por adición de más cantidad de H_2O_2 ya no se produjo ninguna disminución adicional del pH. Esto ocurrió con un pH final de 2,8. La comprobación analítica por vía húmeda indicó también en este caso que el contenido de nitrito pudo ser reducido a $< 1 \text{ mg de NO}_2^-/l$.

20

25

30

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1.^a.-- Procedimiento para la descontaminación regulable automáticamente, de aguas residuales que contienen iones nitrito, en el que los iones nitrito son oxidados para formar iones nitrato mediante peróxido de hidrógeno en el margen de pH débilmente ácido, caracterizado porque durante el curso de la reacción de oxidación se añade continuamente o en porciones peróxido de hidrógeno, con medición constante del pH, y la adición se interrumpe cuando ya no produce ninguna disminución adicional del valor del pH.

2.^a.-- Procedimiento según la reivindicación 1.^a, caracterizado porque el agua residual a descontaminar se ajusta primero a un valor de pH de 4,0 o inferior, y sólo entonces se comienza con la adición de peróxido de hidrógeno.

3.^a.-- Procedimiento según la reivindicación 1.^a, caracterizado porque al agua residual a descontaminar se le añade primero una parte del peróxido de hidrógeno necesario para la oxidación completa de los iones nitrito contenidos, después se reduce el valor del pH a 4,0 o menos y se añade, continuamente o en porciones, el resto del peróxido de hidrógeno necesario.

4.^a.-- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1.^a a 3.^a, caracterizado porque, en el caso de la

adición en porciones del peróxido de hidrógeno, éste se añade en cantidades tales que por cada adición individual llegue al agua a descontaminar al menos 0,1 g de peróxido de hidrógeno (calculado al 100%) por litro.

5 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque la adición en porciones del peróxido de hidrógeno se regula electrónicamente de modo que, a una cadencia de adición regulada en función del tiempo sigue en cada caso una cadencia de observación regulada en función del tiempo, y que el valor de pH medido al final de la cadencia de observación sirve en cada caso como magnitud de referencia para la inmediatamente siguiente cadencia de observación.

10 6ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA DESCONTAMINACION REGULABLE AUTOMATICAMENTE, DE AGUAS RESIDUALES QUE CONTIENEN IONES NITRITO.

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

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

Madrid, 19. NOV. 1979

P.A.

25 Oscar de Elizaburu
Por Poder

30