

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 977**

51 Int. Cl.:

C02F 1/36 (2006.01)
C02F 1/78 (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01)
C02F 103/18 (2006.01)
C02F 103/36 (2006.01)
C02F 103/28 (2006.01)
C02F 101/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2012 PCT/EP2012/005253**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13091845**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2012 E 12813276 (8)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2794492**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de lejía residual que contiene sulfuros**

30 Prioridad:

21.12.2011 DE 102011121910

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.03.2017

73 Titular/es:

**ULTRASONIC SYSTEMS GMBH (100.0%)
Kurfürstendamm 194
10707 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**POESCHL, ULRICH y
OLIVERI, CARMELO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 603 977 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento de lejía residual que contiene sulfuros

La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de lejía residual que contiene sulfuros a través de reacción química de los sulfuros, especialmente a través de oxidación.

5 Las aguas residuales alcalinas y las aguas de procesos que contienen sulfuros, designadas a continuación también como "lejías residuales", aparecen en una multitud de procedimientos industriales. Las lejías residuales alcalinas son utilizadas normalmente para el lavado de componentes ácidos de diferentes corrientes de gas o para la extracción desde corrientes de lejías residuales. Las corrientes de gas son generadas en la industria petroquímica, refino de petróleo, fabricación de celulosa y de papel y diferentes procedimientos químicos de fabricación. Los componentes
10 ácidos incluyen sulfuro de hidrógeno, H₂S, mercaptanos, RSH y posiblemente dióxido de carbono y otros ácidos orgánicos. Además, las lejías que contienen sulfuros pueden contener también otras sustancias orgánicas, que se añaden a la necesidad de oxígeno químico (COD) a la lejía residual. Las sustancias orgánicas comprenden especialmente fenoles, ácidos orgánicos y aceites.

15 Las lejías residuales contaminadas que contienen sulfuros representan tanto en virtud de su contenido alcalino como también en virtud de los componentes ácidos contenidos allí, especialmente de los sulfuros, un problema considerable de evacuación. La neutralización de las lejías residuales que contienen sulfuros a través de la adición de ácido conduce a una liberación de sulfuro de hidrógeno tóxico. Por lo tanto, es necesario convertir los componentes ácidos contenidos en las lejías residuales en una forma adecuada para la liberación al medio ambiente.

20 Para la preparación de lejías residuales que contienen sulfuros se conocen diferentes procedimientos. El documento DE 196 12 945 A1 describe la conversión química de los sulfuros con dióxido de azufre bajo la formación de tiosulfato con un valor-pH de aproximadamente 6. Tanto el dióxido de azufre como también el tiosulfato son toxicológicamente inocuos. Además, la acidulación necesaria de la lejía residual conduce a una aparición considerable de sales, que deben evacuarse igualmente.

25 Un procedimiento para el tratamiento de lejías residuales que contienen sulfuros a través de oxidación húmeda se conoce a partir del documento US-A 4.350.599. En este procedimiento se transfieren los componentes ácidos de la lejía residual a través de oxidación con oxígeno del aire a temperatura elevada y a presión elevada a sulfato inorgánico, dióxido de carbono y agua. La oxidación se realiza dentro de un sistema cerrado, de manera que se impide en gran medida un paso de las sustancias nocivas a la atmósfera. La alta alcalinidad de las lejías residuales
30 que contienen sulfuro requiere, sin embargo, materiales de construcción especiales como, por ejemplo, aceros al níquel anticorrosivos, que pueden resistir las condiciones de presión y de temperatura que predominan durante la realización de la oxidación húmeda. En este caso, estos procedimientos son muy caros.

35 El documento US 6 348 129 B1 publica el tratamiento de una corriente residual acuosa de pH 8 a 12, que procede de una fábrica de papel y contiene sulfuros (llamados "TRS"). El tratamiento se realiza en este caso por medio de una oxidación a través de ozono en un reactor. La mezcla descrita aquí del ozono en el líquido es, sin embargo, muy ineficiente.

40 Se conoce a partir del documento WO 2008/080618 A1 un dispositivo para el tratamiento de una lejía residual con un elemento de cavitación mecánica dispuesto en un espacio y con una instalación de alimentación de gas, que se extiende a través del elemento de cavitación. El dispositivo comprende, además, un convertidor de potencia acústica, que irradia ondas acústicas directamente al espacio. Los movimientos del elemento de cavitación proporcionan una mezcla del gas alimentado con la lejía residual a tratar. Como segunda medida se introducen ondas acústicas con la ayuda del convertidor de potencia acústica directamente en la lejía residual, con lo que se reduce el tamaño medio de las burbujas en toda la lejía residual. El convertidor de potencia está configurado especialmente como transmisor de ultrasonido, que suministra frecuencias en un intervalo entre 400 y 1500 kHz, con preferencia entre 600 y 1200 kHz. Se propone emplear el dispositivo para la desinfección de aguas residuales a
45 través de tratamiento con ozono.

La invención tiene el cometido de preparar un procedimiento económico para la preparación de lejías residuales que contienen sulfuro, con el que se pueden evitar algunos inconvenientes de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica.

50 Para la solución de este cometido según la invención se prepara un procedimiento para el tratamiento de una lejía residual que contiene sulfuros a través de reacción química de los sulfuros, en el que el procedimiento comprende las siguientes etapas:

introducción de la lejía residual en un espacio de reacción, que comprende al menos un convertidor de potencia acústica y un elemento de cavitación;

55

tratamiento de la lejía residual con ultrasonido a partir del al menos un convertidor de potencia acústica,

alimentación de una mezcla de gas que contiene ozono al espacio de reacción y distribución de la mezcla de gas que contiene ozono en la lejía residual utilizando el elemento de cavitación;

5 en el que la lejía residual que contiene sulfuros se hace reaccionar con la mezcla de gas que contiene ozono bajo la formación de compuestos de azufre inorgánicos no-sulfídicos.

10 De acuerdo con la invención, en el procedimiento se mide la temperatura de la lejía residual que contiene sulfuros y se evalúa para el control de la cantidad de ozono que debe alimentarse a la lejía residual.

15 El procedimiento según la invención se caracteriza por que el tratamiento de la lejía residual que contiene sulfuros se puede realizar en condiciones ambientales. Por lo tanto, los requerimientos de resistencia a la corrosión del dispositivo utilizado para la realización del procedimiento y de las tuberías conectadas son más reducidos. Además, no deben prepararse aparatos resistentes a la presión o a la temperatura. Puesto que la reacción de la lejía residual que contiene sulfuros se desarrolla exoterma a través de oxidación con ozono, el procedimiento se puede realizar a través del control de la temperatura de la lejía. Esto facilita una realización sencilla del procedimiento.

20 La lejía residual presenta con preferencia un valor-pH de aproximadamente 8 a 14, especialmente preferido un valor-pH de 9 a 12. En estos valores-pH, la porción total de sulfuro de hidrógeno está presente en forma de iones de sulfuro, de manera que no existe ningún peligro de una liberación de sulfuro de hidrógeno tóxico al medio ambiente.

25 El tratamiento ultrasónico se realiza con preferencia en una gama de frecuencia de 400 a 1500 kHz, con preferencia de 600 a 1200 kHz. Por debajo de 400 kHz no es previsible una aceleración considerable de la reacción de oxidación entre sulfuro y ozono. Los generadores de ultrasonido con una banda de frecuencia de más de 1500 kHz no muestran ninguna mejora de la potencia.

30 De acuerdo con una forma de realización preferida, la lejía residual que contiene sulfuros se trata ya antes de la alimentación de la mezcla de gas que contiene ozono en el espacio de reacción con ultrasonido. Sin querer ligarse a una teoría, se supone que a través del tratamiento ultrasónico se realiza una carga energética de la lejía residual que contiene sulfuros bajo la formación de radicales-OH, que favorecen la reacción siguiente de los sulfuros con ozono.

35 El tratamiento ultrasónico durante y/o después de la introducción de la mezcla de gas que contiene ozono provoca una atomización de las burbujas de gas introducida a través del elemento de cavitación en la lejía residual y puede conducir a una solución dispersa molecular de la mezcla de gas.

40 De manera especialmente preferida, el tratamiento ultrasónico se realiza tanto antes como también durante y/o después de la alimentación de la mezcla de gas que contiene ozono al espacio de reacción, con lo que se realiza una distribución todavía mejorada o una solución molecular dispersa de la mezcla de gas en la lejía residual que contiene sulfuros. En virtud de la alta proporción de gas disuelto en la lejía residual que contiene sulfuros se supone que no sólo el ozono contenido en la mezcla de gas, sino también el oxígeno disuelto contribuyen a una oxidación de los sulfuros así como opcionalmente de las otras sustancias orgánicas bajo la formación de compuestos de azufre inorgánicos no sulfídicos, especialmente sulfato y dióxido de carbono.

45 La reacción de los sulfuros con ozono se realiza con preferencia aproximadamente a 20 a 40°C. El procedimiento se puede realizar, por lo tanto, esencialmente a temperatura ambiente. La reacción exoterma de los sulfuros con ozono o bien oxígeno conduce a una subida de la temperatura en la lejía residual que contiene sulfuros, que se puede utilizar para el control de la reacción.

50 Por lo tanto, según una forma de realización especialmente preferida del procedimiento según la invención, están previstos sensores de temperatura en el espacio de reacción y/o en los conductos de entrada y salida, de manera que los valores medidos de la temperatura son evaluados en un dispositivo de control. Con esta evaluación se puede calcular la cantidad de ozono a alimentar al espacio de reacción.

55 El procedimiento se realiza de tal manera que se consume toda la cantidad de ozono alimentada al espacio de reacción. De esta manera se suprime un tratamiento posterior de los gases descargados desde el dispositivo.

60 No obstante, por razones de seguridad está previsto que los gases descargados desde el dispositivo sean conducidos a través de un catalizador para la descomposición de ozono residual y/o a través de un catalizador para la oxidación adicional de compuestos que contienen azufre, especialmente sulfuro de hidrógeno y/o dióxido de azufre.

Según otra forma de realización de la invención, está previsto que estén previstos varios espacios de reacción

sucesivos, en los que se realizan, respectivamente, el tratamiento ultrasónico así como la reacción de la lejía residual con ozono. De esta manera se puede acortar considerablemente el tiempo para la eliminación de los sulfuros desde la lejía residual hasta un calor de concentración establecido.

5 De manera especialmente preferida, el procedimiento según la invención se realiza a temperatura ambiente. El espacio de reacción y las otras tuberías del dispositivo no tienen que configurarse, por lo tanto, resistentes a la presión.

10 El procedimiento según la invención permite, además, una estructura modular del dispositivo, de manera que se pueden conectar opcionalmente espacios de reacción ya prefabricados entre sí y se pueden conectar con el depósito de reserva, que contiene la lejía residual que contiene sulfuros. Por lo tanto, el procedimiento se puede realizar en estaciones móviles en el lugar. El transporte de la lejía residual que contiene sulfuros se puede suprimir de esta manera.

15 La estructura básica del espacio de reacción con el elemento de cavitación mecánica y con un dispositivo para la alimentación de gas que contiene ozono se conoce, en principio, a partir del documento WO 2008/080618 A1, al que se hace referencia aquí.

20 El elemento de cavitación mecánica es con preferencia un cuerpo de circulación que está formado de tal manera que genera a lo largo de su superficie zonas con velocidad de circulación lo más alta posible, para conseguir una acción de cavitación lo más alta posible y, por lo tanto, una buena mezcla del gas con la lejía residual.

25 El elemento de cavitación mecánica está configurado, por ejemplo, en forma de arandela o en forma de disco. En este caso, se puede utilizar un disco, que está provisto con estructuras especiales como por ejemplo bolsas de forma elipsoidal, en cuyas zonas se configuran velocidades de circulación muy altas.

30 La alimentación de la mezcla de gas que contiene ozono se realiza con preferencia por medio de un conducto de alimentación de gas directamente en la superficie del elemento de cavitación. De esta manera se puede introducir la mezcla de gas prácticamente totalmente en la lejía residual. De manera especialmente preferida, la mezcla de gas que contiene ozono se alimenta en la zona de la velocidad máxima de la circulación en la superficie del elemento de cavitación, puesto que de esta manera se puede conseguir una mezcla a fondo especialmente buena. Esto se puede realizar en la zona de las estructuras mencionadas o también en la zona del borde del disco.

35 El convertidor de potencia acústica es con preferencia un elemento piezoeléctrico que puede estar configurado, por ejemplo, en forma de disco.

40 Es posible disponer sólo uno, dos o una pluralidad de convertidores de potencia acústica en el espacio de reacción. Cada uno de los convertidores de potencia acústica tiene con preferencia contacto directo con la lejía residual, de manera que las ondas acústicas son irradiadas directamente en la lejía residual. Contacto directo significa en este contexto que cuerpos sólidos conductores no introducen desde el convertidor de potencia oscilaciones en la lejía residual, como sucede, por ejemplo, con un sonotrodo. En su lugar, la lejía residual está en esta forma de realización directamente en el convertidor de potencia, es decir, en la propia fuente de ultrasonido.

45 En una forma de realización ventajosa de la invención, el convertidor de potencia acústica es accionado por impulsos. Esta duración del impulso se selecciona en este caso de manera que se realiza una atomización lo más efectiva posible de las burbujas de gas y el desprendimiento de la mezcla de gas que contiene ozono en la lejía residual. Sui están previstos varios convertidores de potencia acústica, todos o sólo algunos de ellos pueden ser accionados en el modo de impulsos, con duraciones de los impulsos y frecuencias de los impulsos iguales o diferentes.

50 El espacio de reacción se llena con preferencia completamente con lejía residual durante la introducción de la lejía residual, de manera que se propagan las ondas acústicas en todo el espacio de reacción y pueden ser reflejadas desde todas las direcciones en la lejía residual. La cantidad de gas introducida y la tasa de flujo de gas se seleccionan con preferencia para que no aparezca ningún volumen de gas sobre la lejía residual.

55 En una forma de realización ventajosa del procedimiento según la invención, la lejía residual circula durante el tratamiento con ultrasonido y el tratamiento de cavitación a través del espacio de reacción. El procedimiento no se aplica, por tanto, a un volumen estable de lejía residual, sino en el principio de flujo sobre la lejía residual que circula a través del espacio de reacción.

60 En el sentido de la presente descripción, el concepto "espacio de reacción" comprende esencialmente el volumen coherente alrededor del elemento de cavitación hasta el volumen alrededor del o de los convertidores de potencia acústica. Estos volúmenes pueden estar en proximidad inmediata entre sí o pueden estar distanciados unos de los otros, de manera que la distancia entre los volúmenes se codetermina a través de los gases de salida de la mezcla

de gas introducida en la lejía residual con la ayuda del elemento de cavitación.

5 El espacio de reacción puede estar formado por una única cámara, en la que están dispuestos tanto el elemento de cavitación como también el o los convertidores de potencia acústica, o también por varias cámaras, que están conectadas entre sí, sin embargo, de manera coherente por medio de tuberías, de manera que el elemento de cavitación y el convertidor de potencia acústica están dispuestos, respectivamente, en una cámara propia. No obstante, en este caso es importante que el ultrasonido se convierta en elemento de cavitación.

10 Es ventajoso que todo el espacio de reacción, que comprende el elemento de cavitación y el convertidor de potencia acústica, sea travesado de la manera más uniforme posible por las ondas acústicas del / los convertidor(es) de potencia.

15 La invención se refiere. Además, a un dispositivo la realización del procedimiento de acuerdo con la invención, con un depósito de reserva para lejía residual que contiene sulfuros, con un espacio de reacción conectado en circulación con el depósito de reserva, en el que el espacio de reacción comprende al menos un convertidor de potencia acústica y un elemento de cavitación mecánica, y en el que está prevista una instalación de alimentación para gas que contiene ozono en el espacio de reacción, caracterizado por que el dispositivo presenta, además, uno o varios sensores de temperatura y una unidad de control conectada con el o los sensores de temperatura y la instalación de alimentación, que regula en el caso de funcionamiento la cantidad de gas que contiene ozono alimentada al espacio de reacción en función de la temperatura de la lejía residual.

20 El procedimiento según la invención y el dispositivo según la invención son especialmente adecuados para el tratamiento de lejías residuales que contienen sulfuro de refinerías petroquímicas y de instalaciones de fabricación de celulosa y papel. No obstante, el procedimiento no está limitado a estas aplicaciones. En particular, es concebible emplear el procedimiento también para la preparación de aguas residuales de instalaciones de biogas.

Otras características y ventajas de la invención se deducen a partir de l descripción siguiente y de los dibujos adjuntos, a los que se hace referencia. En los dibujos:

30 La figura 1 muestra un diagrama de flujo esquemático del procedimiento según la invención; y

Las figuras 2a y 2b muestran vistas en sección alternativas del espacio de reacción de un dispositivo para la realización del procedimiento según la invención.

35 En la figura 1 se muestra un diagrama de flujo para el procedimiento según la invención para el tratamiento de una lejía residual que contiene sulfuro. Desde un depósito de reserva 10 fluye lejía residual bruta que contiene sulfuro a través de un conducto 12 hacia una bomba 14, con la que se conduce la lejía residual al dispositivo de tratamiento. La lejía bruta es transportada por la bomba a través de un conducto 16 hasta el espacio de reacción 18.

40 En el espacio de reacción 18 está previsto un elemento de cavitación mecánica 20. Por lo demás, el espacio de reacción 18 comprende al menos un convertidor de potencia acústica 22, especialmente un generador de ultrasonido. En el espacio de reacción 18 está conectado un generador de ozono 24, desde el que se alimenta una mezcla de gas que contiene ozono al espacio de reacción. La alimentación de la mezcla de gas que contiene ozono desde el generador de ozono 24 hasta el espacio de reacción 18 se puede realizar con preferencia a través del elemento de cavitación mecánica 20. Junto o en el espacio de reacción 18 y/o en los conductos de entrada y salida puede estar dispuesto, además, un sensor de temperatura 26.

50 La lejía residual que contiene sulfuro es alimentada al espacio de reacción 18 en condiciones ambientales, es decir, a temperatura ambiente y presión ambiente. En el espacio de reacción 18 se trata la lejía residual entonces a través de la entrada de ultrasonido desde el convertidor de potencia acústica 22 a una frecuencia en el intervalo de 400 a 1400 kHz, mientras la lejía residual circula a través del espacio de reacción.

55 A continuación o simultáneamente con el tratamiento ultrasónico se introduce desde el generador de ozono 24 una mezcla de gas que contiene ozono en el espacio de reacción 18 y se distribuye con el elemento de cavitación mecánica 20 finamente dispersa en la lejía residual. Con preferencia, la mezcla de gas que contiene ozono es alimentada en este caso directamente a través del disco de cavitación rotatorio del elemento de cavitación 20.

60 La cantidad de ozono generada por el generador de ozono es con preferencia al menos aproximadamente 80 g/l. Cantidades de ozono más reducidas prolongan el tiempo necesario para la conversión total de los sulfuros. La cantidad exacta de ozono se puede establecer teniendo en cuenta la cantidad de lejía residual a tratar y la solubilidad máxima del ozono en la lejía residual.

La oxidación de los sulfuros contenidos en la lejía residual a través de ozono así como, dado el caso, oxígeno, radicales-OH y compuestos peroxo, que aparecen a través de la entrada de ozono y/o el tratamiento ultrasónico en

la lejía residual, se inicia casi inmediatamente y conduce a una subida de la temperatura de la lejía residual, que se puede establecer con el sensor de temperatura 26.

5 La subida de la temperatura establecida a través del sensor de temperatura 26 se puede evaluar en una unidad de control 27 y se puede utilizar para el control de la cantidad de ozono generada con el generador de ozono y alimentada a la lejía residual. Con preferencia, sólo se genera tanto ozono y se alimenta a la lejía residual que se consume toda la cantidad de ozono y reacciones con los sulfuros y otros compuestos oxidables en la lejía residual.

10 La lejía residual tratada con ozono es conducida a través de un conducto 28 desde la cámara de reacción y es conducida de retorno al depósito de reserva 10. En el conducto 28 está prevista una derivación 30, con la que se puede descargar el gas excesivo desde el dispositivo de tratamiento. La lejía residual o sustancias sólidas arrastradas a través del gas se pueden condensar en un dispositivo de refrigeración 32 y se pueden retornar al conducto 28.

15 De acuerdo con una forma de realización preferida, la derivación 30 para el gas excesivo está prevista en o cerca del espacio de reacción 18. De esta manera se puede evitar la aparición de sobrepresión en partes del conducto 28.

20 El gas secado en el dispositivo de refrigeración 32 se puede conducir en adelante a través de uno o varios catalizadores 34 para la liberación del gas de ozono residual y/o compuestos que contienen azufre antes de que sea liberado a la atmósfera.

25 Por lo demás, en el conducto 28 puede estar previsto un dispositivo de refrigeración 36, por ejemplo un intercambiador de calor, para mantener la temperatura de la lejía residual dentro de valores límites predeterminados. Por lo demás, la lejía residual tratada se puede liberar en un dispositivo de separación 38 de sustancias sólidas, que se pueden formar durante la reacción de la lejía residual que contiene sulfuro. El dispositivo de separación puede ser un filtro de intersticio, decantador u otro filtro.

30 La lejía residual del depósito de reserva 10 es conducida en un proceso de circulación hasta que el contenido de sulfuro ha caído a un valor establecido, por ejemplo 50 ppm o menos. Se ha comprobado, además, que el retorno de la lejía residual tratada al proceso del circuito acorta, en general, la duración del tratamiento.

35 De manera alternativa o adicional se puede determinar también la necesidad de oxígeno químico de la lejía residual, a la que contribuyen tanto los sulfuros como también otras sustancias orgánicas, que se oxidan igualmente a través del ozono.

Tan pronto como se han alcanzado los valores objetivos para los sulfuros y/o la necesidad de oxígeno químico, se vacía el depósito de reserva 10 y está disponible para el alojamiento de lejía residual nueva. La lejía residual tratada o bien se puede diluir, neutralizar y/o alimentar a una instalación de clarificación.

40 El espacio de reacción 18 representado esquemáticamente en las figuras 2a y 2b para el alojamiento y reacción química de la lejía residual presenta una entrada 114 y una salida 116. El espacio de reacción 18 está configurado en este ejemplo como una única cámara.

45 El procedimiento se realiza en el principio de circulación, es decir, que la lejía residual afluye a velocidad de circulación uniforme a través de la entrada 114 hasta el espacio de reacción 18 y sale desde la salida 116 desde el espacio de reacción 18. La entrada 114 y la salida 116 están dispuestas en lados opuestos del espacio de reacción 18 desplazados entre sí en dirección axial A. En el funcionamiento, el dispositivo está alineado de tal forma que la entrada 114 se encuentra en el extremo inferior del espacio de reacción 18.

50 En el funcionamiento del dispositivo, todo el espacio de reacción 18 está totalmente lleno con lejía residual.

55 En la proximidad de la entrada 114 se encuentra un elemento de cavitación mecánica 20, aquí en forma de una arandela en forma de disco formada como cuerpo de circulación, alojada horizontal y giratoria, con lados convexos opuestos, que coinciden en un borde circunferencial afilado. El elemento de cavitación 20 está conectado a través de un árbol hueco 118 con un motor 120 regulable sin escalonamiento, que determina la velocidad de rotación del elemento de cavitación 20. El elemento de cavitación 20 está totalmente sumergido en la lejía y se mueve tan rápidamente que provoca cavitación en la lejía residual.

60 En el interior del árbol hueco 118 está configurado un conducto de alimentación de gas 121, que es parte de una instalación de alimentación de gas, a través de la cual se conduce una mezcla de gas que contiene ozono desde el generador de ozono (no mostrado aquí) para la introducción en la lejía residual en la superficie del elemento de cavitación 20. A tal fin, el conducto de alimentación de gas 121 está conectado con un canal 122, que desemboca fuera del espacio de reacción 18 y que se puede conectar en el generador de ozono (no mostrado).

El conducto de alimentación de gas 121 desemboca en la forma de realización mostrada aquí directamente en la superficie del elemento de cavitación 20. La mezcla de gas que contiene ozono sale directamente de esta manera por la superficie del elemento de cavitación 20 y se introduce en la zona de la acción de cavitación máxima en la lejía residual.

5 La alimentación del gas se puede realizar en la proximidad inmediata de la superficie del elemento de cavitación 20, pero también se puede realizar en otro lugar, no sólo a través del elemento de cavitación 20.

10 El espacio de reacción 18 está rodeado por una pared 124, que retiene la lejía residual en el espacio de reacción 18. Al espacio de reacción 18 pertenecen en este caso, además de la cámara, en la que está dispuesto el elemento de cavitación 20, también las tuberías siguientes.

15 Por lo demás, el espacio de reacción 18 comprende dos racores de conexión cortos 130, 132 acodados 90°, en los que está conectado, respectivamente, un convertidor de potencia acústica y que conectan los convertidores de potencia acústica 22 con la cámara que contiene el elemento de cavitación 20. Ambos convertidores de potencia acústicas 22 están configurados con preferencia como generadores de ultrasonido y trabajan en una gama de frecuencia de 400 a 1500 kHz, con preferencia en una gama de frecuencia de 600 a 1200 kHz. El racor 130 desemboca a la altura de la entrada 14, en la dirección circunferencial de la cámara desplazada 90° con respecto a aquella, mientras que el racor 132 desemboca a la altura de la salida 116, desplazada igualmente 90° con respecto a aquella.

20 Los convertidores de potencia acústica 22 acoplan energía de ultrasonido como onda elemental directamente en la lejía residual y también en el elemento de cavitación 20, y en concreto sobre ambos lados de cada convertidor de potencia 22 en forma de disco.

25 Para la carga de la lejía residual con la mezcla de gas que contiene ozono se desplaza el elemento de cavitación 20 en rotación tan rápida que se produce cavitación en la lejía residual. A través de la instalación de alimentación de gas se conduce el gas que contiene ozono a la superficie del elemento de cavitación 20. En virtud de la acción de cavitación se introduce el gas introducido esencialmente totalmente en la lejía residual.

30 Puesto que todo el espacio está lleno por ondas acústicas de los convertidores de potencia acústica 22, se atomizan las burbujas generadas por el elemento de cavitación 20 inmediatamente a través de la energía acústica, de manera que resulta un tamaño medio de las burbujas en el intervalo de nanómetros y se genera una porción grande de burbujas en la zona de Ångstrom. Esto conduce a que una gran parte de la mezcla de gas que contiene ozono introducida en la lejía residual se disuelva dispersa molecularmente en la lejía residual. Por lo tanto, todo el gas introducido permanece en la lejía residual durante un periodo de tiempo relativamente largo.

35 En la disposición mostrada, el primer convertidor de potencia acústica 22 visto en la dirección de la circulación se puede emplear también para el tratamiento previo sono-químico de la lejía residual, antes de que ésta sea cargada con la mezcla de gas que contiene ozono. La corriente de entrada de lejía residual es expuesta directamente a las ondas acústicas del convertidor de potencia acústica 22, lo que conduce a que se desarrolle más rápidamente la reacción de oxidación siguiente.

40 **Ejemplo de realización**

45 8 litros de una colada alcalina cargada con sulfuro de una refinería se diluyeron con 500 l de agua pura y se almacenados en un depósito de reserva. La lejía residual que contiene sulfuro obtenida de esta manera tenía un valor-pH de 11,93, una necesidad de oxígeno químico (COD) de 2364 mg/l y un contenido de sulfuro de 450 mg/l.

50 En el depósito de reserva se conectó a través de una bomba un dispositivo según la invención en forma de una instalación piloto con un espacio de reacción 18, en el que estaban presentes un elemento de cavitación mecánica 20 así como dos convertidores de potencia acústica 22 configurados como generadores de ultrasonido curso arriba y curso abajo del elemento de cavitación. En el espacio de reacción estaba conectado, además, un generador de ozono 24 de venta en el mercado (fabricante Ozonia AG, Suiza).

55 Con la ayuda del generador de ozono se introdujeron aproximadamente 200 g/h de ozono en la mezcla con oxígeno en la lejía residual y se trataron en el modo de flujo. El elemento de cavitación fue accionado con aproximadamente 3000 revoluciones/min. Los generadores de ultrasonido proporcionaron una frecuencia de aproximadamente 600 kHz a una potencia de aproximadamente 1400 vatios.

60 El gas excesivo o bien reaccionado (esencialmente aire o bien oxígeno) fue descargado a través de conductos desde el dispositivo, siendo retornadas porciones líquidas condensadas del gas hasta el dispositivo.

La lejía residual tratada fue retornada a continuación al depósito de reserva. El proceso se conduce en el circuito

ES 2 603 977 T3

hasta que la porción de sulfuro de la lejía residual estaba estable por debajo de 10 ppm. A intervalos de tiempo preestablecidos se tomaron muestras del depósito de reserva y se analizaron con respecto a la concentración de sulfuro y de COD. En este caso resultaron los valores de medición representados en la Tabla siguiente.

5

Tabla: Tratamiento de 8 litros de lejía residual en 500 l de agua pura:

Tiempo min.	Muestra	pH	T °C	COD mg/l	Sulfuro mg/l
0	Bruta	11,93	22,2	2364	450
15	1	11,91	23,6	2454	460
30	2	11,9	24,6		300
45	3	11,7	26,2		190
60	4	11,4	28,2	2043	160
75	5	11,42	25,2		110
90	6	11,5	27,2		19
105	7	11,42	25,8	1725	6
120	8	11,2	30,2		5
	9	11,42	28,2		11
	10	11,21	28,2		10
	11	11,21	30,6	1515	7

10 El tratamiento de la lejía residual que contiene sulfuro utilizando el procedimiento según la invención condujo ya después de 2 horas aproximadamente a una reducción de la porción de sulfuro por debajo de los valores límites, que permite una entrada en instalaciones comunitarias o industriales de clarificación. El procedimiento se puede realizar con medios técnicos disponibles en condiciones ambientales, próximas a temperatura ambiente y a presión normal. Puesto que se pueden conectar un número discrecional de espacios de reacción unos detrás de los otros, el

15 procedimiento se puede emplear de manera flexible y se puede adaptar fácilmente a especificaciones del cliente y/o a la cantidad de la lejía residual a tratar en la unidad de tiempo.

20

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para el tratamiento de una lejía residual que contiene sulfuros a través de reacción química de los sulfuros, en el que el procedimiento comprende las siguientes etapas:
- 5 introducción de la lejía residual en un espacio de reacción (18), que comprende al menos un convertidor de potencia acústica (22) y un elemento de cavitación (20);
- tratamiento de la lejía residual con ultrasonido a partir del al menos un convertidor de potencia acústica (22),
- 10 alimentación de una mezcla de gas que contiene ozono al espacio de reacción y distribución de la mezcla de gas que contiene ozono en la lejía residual utilizando el elemento de cavitación (20);
- en el que la lejía residual que contiene sulfuros se hace reaccionar con la mezcla de gas que contiene ozono bajo la
- 15 formación de compuestos de azufre inorgánicos no-sulfídicos,
- caracterizado por que se mide la temperatura de la lejía residual que contiene sulfuros y se evalúa para el control de la cantidad de ozono a alimentar a la lejía residual.
- 20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se emplea una lejía residual con un valor-pH de entre 8 y 14, con preferencia de 9 a 12.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el tratamiento con ultrasonido se realiza con
- 25 400 a 1500 kHz.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la lejía residual que contiene sulfuros se trata con ultrasonido antes de la alimentación de la mezcla de gas que contiene ozono.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la mezcla de gas que contiene
- 30 ozono es una mezcla de oxígeno/ozono.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la conversión de los sulfuros con ozono se realiza a 20 a 40°C.
- 35 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el procedimiento se realiza en varios espacios de reacción dispuestos unos detrás de los otros.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el tratamiento con ultrasonido y la
- 40 reacción con ozono se realizan a presión ambiente.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la mezcla de gas se extrae después de la etapa de la reacción con los sulfuros a partir de la lejía residual y se conduce a través de uno o varios catalizadores para la destrucción de ozono no reaccionado y/o la oxidación siguiente de compuestos que contienen
- 45 azufre, especialmente sulfuro de hidrógeno.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la lejía residual es una lejía de sosa.
- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los compuestos de azufre
- 50 inorgánicos no-sulfídicos son esencialmente sulfatos.
- 12.- Dispositivo para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención, con un depósito de reserva (10) para lejía residual que contiene sulfuros, con un espacio de reacción (18) conectado en circulación con el depósito de reserva, en el que el espacio de reacción comprende al menos un convertidor de potencia acústica (22) y un
- 55 elemento de cavitación mecánica (20), y en el que está prevista una instalación de alimentación (24) para el gas que contiene ozono en el espacio de reacción, caracterizado por que el dispositivo presenta, además, uno o varios sensores de temperatura (26) y una unidad de control (27) conectada con el o los sensores de temperatura (26) y la instalación de alimentación (24), que regula en el caso de funcionamiento la cantidad de gas que contiene ozono alimentada al espacio de reacción en función de la temperatura de la lejía residual.
- 60

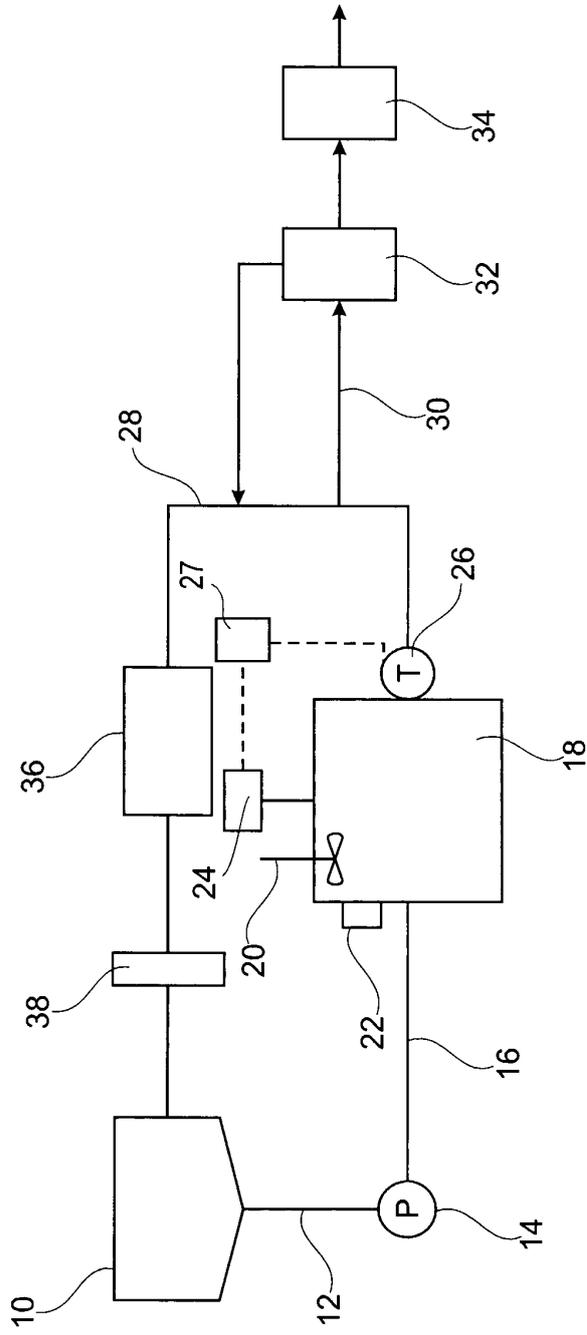


Fig. 1

Fig. 2b

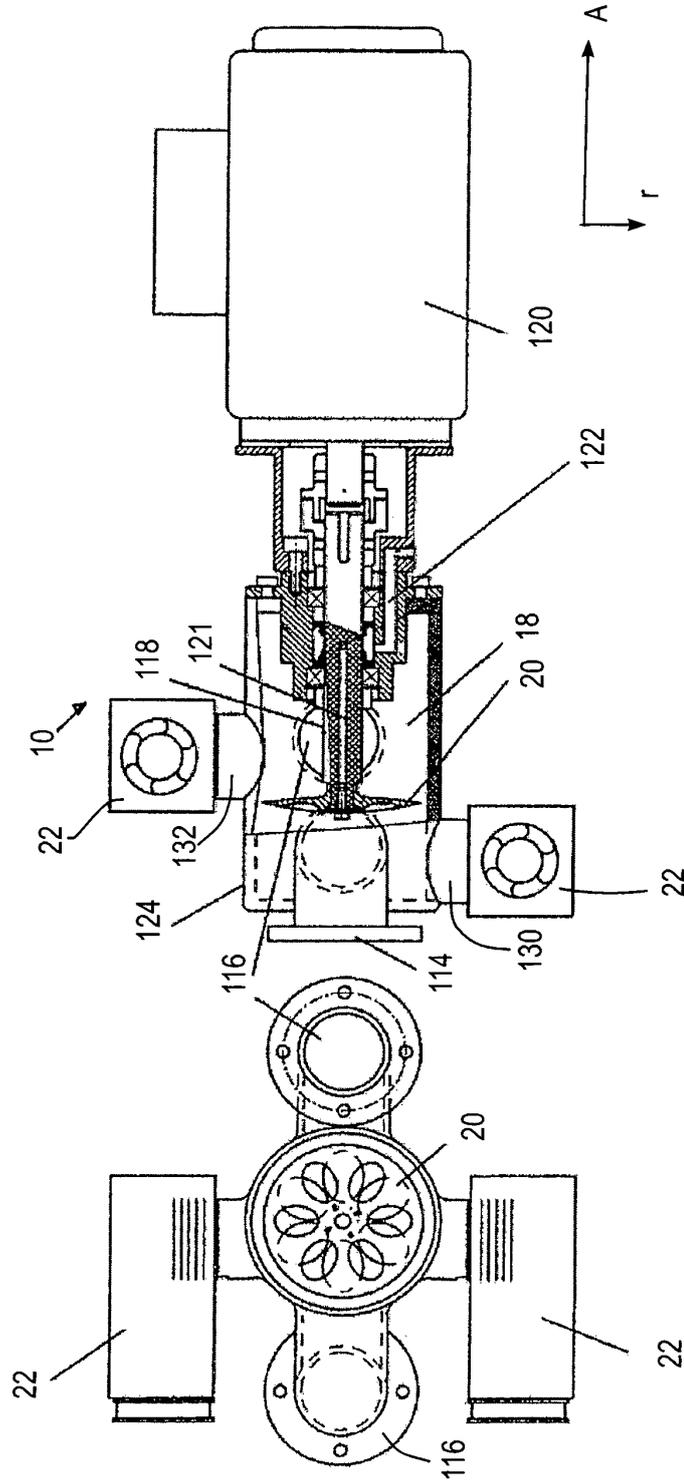


Fig. 2a