

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 077**

51 Int. Cl.:

C02F 1/461 (2006.01)

C02F 1/469 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2005** **E 05009918 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019** **EP 1600426**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la separación de iones de sulfato de aguas, y para la introducción de capacidad tampón en el agua**

30 Prioridad:

29.05.2004 DE 102004026447

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

19.09.2019

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastraße 27 c
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**FRIEDRICH, HANS-JÜRGEN;
ROTT, HANS-JÜRGEN y
KNAPPIK, REINHARD DR.**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 725 077 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 y dispositivo para la separación de iones de sulfato de aguas, y para la introducción de capacidad tampón en el agua

5

La presente invención se refiere a un procedimiento y a un dispositivo para la separación de iones de sulfato desde, y para introducir capacidad tampón en, aguas sulfúricas o soluciones que contienen ácido sulfúrico,

Las aguas sulfúricas se producen mayormente, pero no exclusivamente, a través del efecto de procesos de meteorización naturales en minerales sulfurosos, en donde ante todo se forman aguas sulfúricas, que contienen cationes de metales pesados, para las cuales, junto con una dureza no carbonatada elevada y salinidad, es característica la falta de una capacidad tampón en el rango neutro de la escala de valor pH. De manera adicional, esas aguas contienen con frecuencia también otros cationes de metales pesados y aniones, como cloruro, fluoruro, nitrato o aniones del arsénico, en diferente concentración. Las aguas que poseen ese origen se presentan ante todo en zonas mineras con mucha frecuencia y con un gran volumen (se conocen flujos volumétricos de hasta 100 Mio m³/a), y representan allí un gran problema ambiental, ya que la introducción de aguas de esa clase en las aguas receptoras se considera altamente indeseable y mayormente también legalmente inadmisibles, tanto debido a los contenidos de metales pesados, como también debido al valor pH reducido y a las concentraciones de sulfato elevadas. La presencia de aguas sulfúricas, sin embargo, no se limita a las zonas directamente afectadas por la minería. Más bien, éstas pueden presentarse a través de procesos de transporte naturales y/o de la deposición con las aguas pluviales, también en zonas muy alejadas de la fuente de contaminación, provocando una acidificación hídrica no deseada. Un ejemplo típico, pero de ningún modo aislado, son las emisiones de instalaciones para la tostación de minerales sulfurosos, sin una depuración suficiente de los gases residuales.

Otra fuente de aguas de esa clase son los procesos de tratamiento de la superficie, en los cuales metales comunes, es decir, aquellos que en la serie electroquímica son más comunes que el hidrógeno, son decapados, grabados o anodizados mediante la utilización de soluciones que contienen ácido sulfúrico, en donde igualmente se producen soluciones residuales y aguas de limpieza que contienen metales que contienen ácido sulfúrico y especialmente cationes de metales pesados.

30

Los procedimientos conocidos para el tratamiento o la eliminación de aguas o soluciones residuales sulfúricas, que contienen cationes de metales pesados con una dureza no carbonatada y salinidad, pueden clasificarse en los tres siguientes grupos:

35 - procedimientos químicos de neutralización

- procedimientos bioquímicos de neutralización

- procedimientos químico-físicos de tratamiento

40

Los procedimientos químicos de neutralización para el tratamiento de aguas sulfúricas o soluciones residuales se caracterizan porque para aumentar el valor pH, en el agua que debe tratarse o en la solución se introducen sustancias alcalinas, como cal viva, calizas, dolomita, como polvos, granulado o en forma de suspensiones, provocando de ese modo una neutralización del agua sulfúrica o de la solución que contiene ácido sulfúrico. En el agua que debe tratarse o en la solución pueden introducirse también en forma disuelta otras sustancias alcalinas, como lejía de sosa, potasa cáustica, sosa o cloruro potásico.

45

Si bien los procedimientos químicos de neutralización han logrado difundirse en alto grado para una aplicación técnica, éstos presentan desventajas considerables considerando el trasfondo de las crecientes exigencias en cuanto a la calidad del agua tratada y a la sostenibilidad de procedimientos de técnica ecológica. Una reducción de los contenidos de sulfato mediante neutralización química, sin considerar efectos de dilución, solamente es posible entonces cuando en la neutralización, mediante medios de neutralización que contienen calcio, se supera el producto de solubilidad para el sulfato de calcio. A su vez, esto condiciona contenidos residuales de aproximadamente 2 g/l en iones de sulfato, lo cual, para alcanzar objetivos de calidad predeterminados oficialmente, con frecuencia no es suficiente. Al utilizar los otros medios de neutralización químicos no puede preverse una reducción de los contenidos de sulfato. Los compuestos de bario solubles, con cuya ayuda sería posible un importante descenso de la concentración de sulfato a través de procesos de precipitación, por razones vinculadas a los costes finalmente no se utilizan a escala técnica para el tratamiento de las aguas y soluciones mencionadas.

55

60 Junto con esas desventajas ya descritas, los procedimientos químicos presentan además la desventaja de que un aumento del grado de dureza y de la salinidad del agua que debe tratarse tiene lugar a través de la entrada de iones solubles adicionales, lo cual es desventajoso para numerosos fines de uso. Además, la introducción de una

capacidad tampón adicional en el agua que debe tratarse sólo puede alcanzarse con dificultad, ya que esto se asocia a otro aumento no deseado del grado de dureza y de la salinidad o, sin embargo, en la conformación de capas de cubierta no aptas para la reacción, desde productos de precipitación, mayormente compuestas por compuestos hidroxídicos de aluminio, hierro y manganeso, fracasa en las partículas de medios de neutralización y/o de medios de precipitación o gotas pequeñas, introducidas en el agua sulfúrica que debe tratarse.

Los procedimientos bioquímicos que se basan en una reducción enzimática de los aniones de sulfato mediante el uso de donadores de electrones adecuados, ciertamente, bajo determinadas condiciones de contorno, provocan una marcada reducción de la concentración de iones de sulfato, y en principio también son adecuados para introducir capacidad tampón en el agua que debe tratarse. Sin embargo, los mismos presentan otras desventajas básicas, lo cual actualmente aún limita en alto grado la aplicación práctica. En primer lugar, para posibilitar el tratamiento del agua sulfúrica, junto con los cultivos de bacterias, en el agua que debe tratarse deben introducirse también donadores de electrones en forma de sustratos, como compuestos de nitrógeno y de fósforo, para los microorganismos, lo cual, desde la perspectiva oficial sobre el tema del agua, puede conducir a problemas considerables en cuanto a la autorización para implementar un procedimiento de esa clase (R. Luckner et. al. "Restlochflutung. Maßnahmen zur Steuerung der Wasserbeschaffenheit in den Bergbaufolgeseen der Lausitz", LMBV, Berlín/Dresden 2003, página 39). Después de un tratamiento, las sustancias introducidas previamente ya no pueden estar contenidas en el agua. Los microorganismos que provocan la reacción de los iones de sulfato para formar iones de sulfuro se tratan de bacterias anaerobias obligatorias. Por consiguiente, debe asegurarse que en los sistemas técnicos utilizados para el tratamiento del agua no se introduzcan tipos de microorganismos patógenos, de los cuales, una gran cantidad, igualmente son conocidos como anaerobios obligatorios. La formación de iones de sulfuro a partir de iones de sulfato durante el tratamiento de las aguas sulfúricas o soluciones que contienen ácido sulfúrico, presupone que en las aguas sulfúricas o soluciones que contienen ácido sulfúrico los cationes de metal de esa clase se encuentran presentes en concentraciones suficientemente elevadas, los cuales, con los iones de sulfuro formados, bajo las condiciones de aplicación, mediante reacciones de precipitación, forman sulfuros cuantitativamente poco solubles. En otra publicación puede observarse que ese paso puede ser técnicamente problemático y que al agua tratada no deben agregarse posteriormente medios de precipitación o de oxidación para saturar o para destruir los iones de sulfuro altamente tóxicos, estequiométricamente no saturados ("Entwicklung, Aufbau und Erprobung einer kleintechnischen Versuchsanlage zur Behandlung saurer, sulfatreicher eisenhaltiger Wässer aus dem Braunkohlenbergbau mit unterschiedlichen Technologien der Sulfatreduktion und der Biosorption", Abschlussbericht BMBF-Vorhaben, Freiberg 1998).

Además, los procedimientos microbiológicos conocidos hasta el momento presentan otras desventajas. En primer lugar, la reducción de sulfato microbiológica se encuentra impedida en el caso de valores pH reducidos que se presentan con frecuencia, < aproximadamente 4,0, de manera que deben tomarse precauciones al inicio del proceso de reducción. Además, la actividad metabólica de los microorganismos, de modo conocido, depende de la temperatura ambiente. En particular en el caso de temperaturas del agua reducidas, las cuales, en las aguas superficiales ácidas que se encuentran con frecuencia, en ocasiones pueden alcanzar también valores de 273 K, el proceso de tratamiento del agua por lo tanto puede detenerse si no se toman medidas adecuadas. Sin embargo, esto encarece el proceso y lo vuelve técnicamente más costoso. Finalmente, los productos de reacción formados durante la reducción de los iones de sulfato, los cuales se componen de sulfuros de metal, deben separarse del agua que debe tratarse, o de la solución que debe tratarse, pero al menos deben protegerse permanentemente de una re-oxidación. Esto requiere gastos adicionales al aplicar los procedimientos microbiológicos.

También, hasta el momento, en los procedimientos de tratamiento fisicoquímicos conocidos ha fracasado una aplicación práctica más amplia en el tratamiento de aguas sulfúricas o soluciones que contienen ácido sulfúrico, en tanto el objetivo consistía en la reducción del contenido de sulfato y en la introducción de capacidad tampón. Como procedimientos de tratamiento fisicoquímicos deben entenderse procedimientos como intercambio de iones, precipitaciones químicas, procedimientos térmicos, procesos de ultrafiltración y procedimientos electroquímicos, así como electrofísicos. En esos procedimientos se consideran desventajosos la conducción del procedimiento, técnicamente costosa, la eliminación en general costosa de los productos asociados y productos secundarios que se producen, problemas del material a través de la acumulación de productos de precipitación en partes importantes de la instalación hasta el fallo de los respectivos componentes, así como una inversión energética comparativamente elevada. Finalmente, esas desventajas conducen a costes elevados al implementar esos procedimientos. Es lógico que esa inversión se note más cuanto más grande sea la cantidad del agua que debe tratarse. Precisamente en el caso de las aguas sulfúricas formadas por la erosión de minerales sulfurosos las cantidades de agua que deben tratarse con frecuencia alcanzan órdenes de magnitud entre algunos miles hasta 100 millones m³ por año.

En las publicaciones se describieron especialmente algunos procedimientos electroquímicos o electrofísicos con los cuales puede alcanzarse una reducción metódica del contenido de sulfato. De este modo, en la solicitud US 3,823,081 A se describe un proceso en el cual agua sulfúrica es conducida a través de una célula electrolítica de dos partes, la cual está separada por un separador poroso. Después de la aplicación de una corriente eléctrica, aniones

de sulfato migran a través del separador poroso, compuesto por arena, hacia la cámara anódica de la célula, donde los mismos, con los protones que se producen en la reacción del ánodo, forman ácido sulfúrico. En la reacción catódica, los iones de hidrógeno se reducen formando hidrógeno. Para ese fin se rechaza la utilización de membranas de intercambio de aniones. En este procedimiento se consideran desventajas la demanda energética comparativamente muy elevada, con 0,1-0,2 Wh/galones, la obtención de un ácido sulfúrico considerablemente contaminado en el proceso del ánodo del procedimiento y la falta de una introducción de capacidad tampón adicional.

- En la solicitud US 4,948,489 A se describen un aparato y un procedimiento para la recuperación de hidróxidos de metales pesados acuosos a partir de soluciones residuales diluidas, desde procesos de tratamiento de metales. Según ese procedimiento, el flujo de agua residual que debe tratarse, el cual presenta un valor pH de usualmente 4,2 - 4,5, es conducido hacia la cámara catódica de una célula de dos o de tres cámaras, la cual contiene una membrana de intercambio de aniones, y el sistema acuoso se somete a una electrólisis con una densidad de corriente elevada a tensiones de la célula que son más elevadas que en las electrólisis convencionales. Concretamente, se indican tensiones de la célula de hasta 25V. Al electrolito en la cámara catódica de la célula, en donde también pueden estar contenidos iones de sulfato, se agregan iones de fluoruro en una cantidad diferente para impedir la precipitación de compuestos de hierro. Sobre los electrolitos en la cámara anódica de la célula se indica que, al mismo, con el fin de la regulación del valor pH, se agrega electrolito básico, como sosa. Cabe señalar que bajo las condiciones de aplicación según el procedimiento debe evitarse la utilización de unidades de gran superficie, para mantener reducida la influencia de la conductividad del catolito.

- En este procedimiento, en combinación con la conductividad eléctrica de las aguas sulfúricas, en todo caso, se considera desventajosa la densidad de corriente elevada que debe aplicarse, la cual conduciría a una demanda de energía no tolerable en el caso del tratamiento de flujos volumétricos grandes. Puesto que un procedimiento para el tratamiento de flujos volumétricos más grandes requiere la utilización de unidades electrolíticas más grandes, la limitación a unidades más reducidas no es un impedimento. En el caso de densidades de corriente elevadas, en la reacción del cátodo, bajo las condiciones según el procedimiento, preferentemente se generan iones de hidróxido que después pueden competir con otros aniones contenidos en el flujo volumétrico catódico, en cuanto a la migración a través de la membrana de intercambio de aniones. Sin embargo, es conocido el hecho de que los iones de hidróxido son marcadamente superiores con respecto a la movilidad de los iones de otros aniones. La adición de iones de fluoruro hacia el flujo volumétrico en la cámara catódica, según la invención, impide la precipitación de compuestos de hierro. Pero precisamente esa precipitación se considera deseable en el tratamiento de las aguas sulfúricas o de las soluciones que contienen ácido sulfúrico. La adición de sustancias alcalinas para los anolitos, entre otras cosas, se considera conveniente cuando en la reacción del ánodo deben generarse productos de reacción cuya generación requiere un valor pH en el rango ácido.

- En el folleto de patente europeo EP 0 964 940 B1 se describen un procedimiento y un dispositivo para decapar productos que contienen aleaciones de metal, sin ácido nítrico, y para recuperar soluciones de decapado usadas. En la realización del procedimiento se emplea una célula electrolítica de tres partes, en donde entre las cámaras catódicas y la cámara anódica dispuesta en el centro, se encuentran membranas de intercambio de aniones. Mientras que en la cámara anódica un ácido sulfúrico se enriquece e iones de hierro divalentes se oxidan formando iones de hierro trivalentes, en una de las dos cámaras catódicas tiene lugar una reducción de hierro trivalente a divalente, en donde se evita la reducción de iones de hidrógeno. En la segunda de las cámaras catódicas, en cambio, solamente iones de hidrógeno se reducen formando hidrógeno. Una de las soluciones que proviene de las cámaras catódicas y el anolito se reconducen entonces hacia el proceso, mientras que la solución, con los cationes metálicos (de hierro) reducidos, se conduce a un proceso de precipitación, en el cual precipitan las sales de metal.

- En ese procedimiento se considera desventajoso el hecho de que, a pesar de la separación de las cámaras del electrodo, mediante la membrana de intercambio de aniones, no se alcanza una disminución de la concentración de sulfato en el sistema total, y la misma incluso no se considera de utilidad. Además, los metales pesados contenidos en la solución de decapado, como hierro, no precipitan como hidróxidos, de modo que concentraciones residuales elevadas de cationes de metal y aniones de sulfato permanecen en la solución acuosa tratada. Puesto que en las tres cámaras del electrodo de la célula respectivamente deben desarrollarse diferentes reacciones del electrodo, el control del proceso total resulta difícil.

- En la solicitud alemana DE 199 00 715 A1 se describen un procedimiento y una célula para el tratamiento electroquímico de soluciones que contienen aluminio. Según ese procedimiento, la solución de electrolito que debe tratarse, compuesta por ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico y otros componentes, se introduce opcionalmente en la cámara catódica o en la cámara anódica de una célula de dos o de tres cámaras, en donde la separación de las cámaras del electrodo en la célula de la cámara de dos partes, de manera opcional, puede tener lugar con la ayuda de una membrana de intercambio de aniones o de cationes, o de un separador poroso. Para la separación de la célula de tres cámaras se emplean respectivamente una membrana de intercambio de aniones y

una membrana de intercambio de cationes, o sólo membranas de intercambio de cationes. En la reacción del ánodo, iones de cromo (III) se oxidan formando cromo (VI), mientras que en la reacción catódica cationes de metal pesado, como metales o como recubrimientos hidroxídicos, se separan en los cátodos. En el caso de la célula de tres partes y en el caso de la utilización de una membrana de intercambio de aniones y de cationes, en las cámaras catódicas se desarrollan respectivamente diferentes reacciones. En una célula que estaba separada por una membrana de intercambio de cationes, se empleó ácido sulfúrico como catolito.

En este procedimiento se considera desventajoso el hecho de que no puede alcanzarse una reducción de la concentración de iones de sulfato, ya que esos aniones no pueden migrar a través de la membrana de intercambio de cationes. Del mismo modo, ninguna capacidad tampón se introduce en el flujo de electrolito que debe tratarse.

Las células electrolíticas de varias partes se utilizan para los más diversos procedimientos electroquímicos. De este modo, por la solicitud DE 698 14 644 T2 se conoce un dispositivo para producir agua ionizada, el cual se compone de una célula electrolítica de tres partes, la cual presenta paredes separadoras con unidades de intercambio de iones. Entre las paredes separadoras está dispuesta una cámara de agua. Además, cada una de las unidades de intercambio de iones dispone tanto de una membrana de intercambio de cationes, como también de una membrana de intercambio de aniones. Cada electrodo del cátodo recibe la mitad de la cantidad de la corriente eléctrica que se suministra al electrodo del ánodo. Con ese dispositivo puede generarse agua ionizada pura ácida, pero también agua ionizada de forma alcalina.

En la solicitud DE 102 16 860 A1 se describe un procedimiento para producir peróxido de hidrógeno mediante una célula electrolítica de dos cámaras. La célula electrolítica comprende un diafragma que divide la célula electrolítica en una cámara anódica y en una cámara catódica que contiene un cátodo de difusión de gas de oxígeno. De este modo, el cátodo de difusión de gas de oxígeno divide la cámara catódica en una cámara de gas y en una cámara de solución que se encuentra dispuesta entre la cámara de gas y el diafragma. Mediante una línea de suministro, gas que contiene oxígeno es conducido hacia el cátodo de difusión de oxígeno, y se reduce formando peróxido de hidrógeno. El gas alcanza la cámara de solución y se disuelve en la solución de electrolito, la cual se extrae desde la célula electrolítica en forma de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno. De este modo, iones de metal se separan desde el agua inicial. Para soluciones que contienen cloruro se utiliza un electrodo del tipo dióxido de manganeso, como catalizador del ánodo.

La solicitud WO 93/24412 A1 se refiere a un procedimiento electroquímico para la extracción de oxígeno desde agua o soluciones acuosas. De este modo, se utiliza una célula electrolítica de varias partes, en la cual una cámara anódica compuesta por un lecho de partículas está rodeada por dos cámaras del ánodo. De este modo, agua o la solución acuosa circulan a través de la cámara catódica. Para la separación de la cámara catódica y la cámara anódica se utiliza una membrana de intercambio de cationes. En el caso de un flujo de agua de aproximadamente 2 cm³/s se electroliza a una tensión de la célula de 1,5 - 2,5 V. Se alcanza un contenido de oxígeno de menos de 3 µg/kg agua.

En la solicitud europea EP 0 814 060 A2 se describe un procedimiento para aumentar el valor pH de aguas ácidas, en el cual el agua ácida es conducida hacia la cámara catódica de una célula electrolítica de dos partes, en donde para la separación de las cámaras del electrodo se emplean membranas de intercambio de iones o separadores porosos. Como reacciones del cátodo se menciona la reducción de iones de hidrógeno que se encuentran presentes naturalmente disueltos en el agua que debe tratarse, y de oxígeno. Debido al aumento del valor pH, en la cámara catódica se hidrolizan y precipitan metales pesados. Los iones de sulfato excedentes, mediante el separador o la membrana de intercambio de iones, migran hacia la cámara anódica de la célula, donde reaccionan produciendo productos útiles.

En este procedimiento se considera desventajoso el hecho de que la reacción está limitada al rango de concentración que se encuentra presente naturalmente en el agua, y esa concentración, bajo las condiciones según el procedimiento, no supera una concentración de 10 mg/l en la entrada de la célula. Además, se considera desventajoso que se emplea una construcción celular cuyo principio de construcción reside en la sucesión, de una junto a otra, de respectivamente una cámara anódica y una cámara catódica. De este modo, en el tratamiento de volúmenes más grandes de las aguas ácidas especificadas en la solicitud EP 0 814 060 A2 deben utilizarse cantidades desmesuradamente grandes de los ánodos compuestos parcialmente por metales preciosos o por compuestos de metales preciosos, lo cual es poco ventajoso desde el punto de vista económico. Si bien en este procedimiento se alcanza una reducción de la concentración de iones de sulfato en el agua que debe tratarse, en conjunto esto se asocia a una inversión técnica y económica demasiado elevada. Una introducción de capacidad tampón en el agua sulfúrica que debe tratarse o en la solución residual que contiene ácido sulfúrico, no se describe en este procedimiento. Sin embargo, representa el punto de partida para la nueva solución técnica que puede describirse a continuación.

La solicitud E 199 62 672 A1 describe un procedimiento y un dispositivo para producir o regenerar peroxodisulfatos. En este caso, la solución de peroxodisulfato que debe regenerarse se coloca en la cámara anódica, en una célula electrolítica de dos partes. El catolito que contiene ácido sulfúrico se introduce en la cámara catódica, la cual está separada de la cámara anódica a través de una membrana de intercambio de aniones. Los iones de sulfato migran desde el flujo del cátodo hacia la cámara anódica y allí, en el caso de una densidad de corriente anódica de 100 a 300 mA/cm², se oxidan formando peroxodisulfato. De este modo, iones de sulfato deben añadirse posteriormente de forma permanente en el flujo del cátodo. No tiene que alcanzarse un enriquecimiento de iones de sulfato desde el catolito.

- 10 De este modo, aún no han sido descritos un procedimiento ni un dispositivo técnico que sean capaces, satisfactoriamente, de separar iones de sulfato desde aguas sulfúricas o soluciones que contienen ácido sulfúrico, de precipitar metales pesados como compuestos hidroxídicos y, en el rango del valor pH alrededor de pH = 7, de introducir capacidad tampón en el agua, sin aumentar con ello aún más la dureza no carbonatada y la salinidad.
- 15 Por lo tanto, el objeto de la presente invención consiste en hallar un procedimiento y un dispositivo que permitan reducir la concentración de sulfato en las aguas sulfúricas o en las soluciones que contienen ácido sulfúrico, y en introducir capacidad tampón, sin que al agua o a la solución se agreguen sustancias nocivas, tóxicas o no deseadas por cualquier otra razón, o sin que esas sustancias se produzcan o puedan producirse como productos de la reacción. Durante el tratamiento tampoco deben aumentarse la dureza no carbonatada y la salinidad del agua que debe tratarse, sino que al menos deben mantenerse o incluso reducirse. Además, el procedimiento y el dispositivo técnico que se implementa para el mismo, deben permitir una utilización más rentable de los materiales que se utilizan para fabricar las células electrolíticas y un manejo más económico de la energía utilizada para realizar el procedimiento, que lo observado en el estado de la técnica. En las cámaras catódicas del dispositivo deben tener lugar además las reacciones químicas necesarias para la separación de metales pesados disueltos, como hidrólisis y precipitación, pero deben evitarse aquellas que conducen a la formación de productos de precipitación no deseados, como hidróxido de calcio o magnesio, o sulfato de calcio.

Según la invención, el objeto se soluciona a través de un procedimiento y de un dispositivo según las características de la reivindicación 1, así como 7. Otras variantes contienen las características de las reivindicaciones 2 a 6, así como 8 a 18.

Según la invención, agua sulfúrica o la solución que contiene ácido sulfúrico se introduce en las dos cámaras catódicas de una célula electrolítica de tres partes, y se somete allí a una electrólisis y a una electrodiálisis, a través de la aplicación de una tensión eléctrica en los suministros de corriente de los electrodos, en donde las dos cámaras catódicas están dispuestas a ambos lados de la cámara anódica que se sitúa en el centro, entre esas cámaras, entre la cámara anódica y la cámara catódica se encuentra dispuesta respectivamente una membrana de intercambio de aniones, y aniones, entre éstos principalmente aniones de sulfato, pero también otros aniones, como cloruro, fluoruro y nitrato, desde las cámaras catódicas, se transportan mediante la membrana de intercambio de aniones hacia la cámara anódica, y se separan.

- 40 A través de aberturas en los cátodos, oxígeno y/o aire y dióxido de carbono o dióxido de carbono solo, se introducen en el agua sulfúrica o en la solución que contiene ácido sulfúrico, en forma finamente distribuida, en donde el oxígeno introducido, en la superficie de los cátodos, reacciona electroquímicamente formando iones de hidróxido, y el dióxido de carbono se une a los cationes de los elementos químicos calcio y/o magnesio y/o potasio, que se encuentran presentes en el agua sulfúrica o en la solución que contiene ácido sulfúrico, en la cámara catódica, formando los carbonatos de hidrógeno correspondientes, aumentando con ello la capacidad tampón en el agua sulfúrica o en la solución que contiene ácido sulfúrico. La densidad de corriente anódica excede la densidad de corriente catódica en al menos el factor 5, y la densidad de corriente catódica se ubica en valores inferiores a 0,1 A/cm². Además, la densidad de corriente anódica, en la parte inferior de la célula electrolítica, es más elevada que en la parte superior de la célula, donde las cámaras catódicas son atravesadas por flujo desde abajo hacia arriba.

El ánodo se compone en este caso de un material portador que, en menos del 20%, está revestido con sustancias electroquímicamente activas. Las sustancias electroquímicamente activas se seleccionan del grupo grafito, carbonos vítreos, diamante sintético, impurificado, de los elementos químicos con los números atómicos 44 - 46 y 75 - 79, y de sus aleaciones entre sí, o de sus compuestos oxídicos,

La distancia entre el cátodo y la membrana de intercambio de iones se ubica entre 0,75 y 4 mm. En el espacio intermedio formado de ese modo, entre cátodo y membrana de intercambio de iones, están dispuestos espaciadores de material eléctricamente no conductor.

- 60 El valor pH del agua sulfúrica o de la solución que contiene ácido sulfúrico, antes de la separación de iones de sulfato, es menor que pH = 7,0.

- El anolito contiene compuestos químicos disueltos del tipo de sulfato. El término tipo de sulfato, según la invención, junto con sulfatos, incluye también sulfatos de hidrógeno, ácido sulfúrico y peroxodisulfatos, así como mezclas de esos compuestos. Se consideran compuestos preferentes del tipo de sulfato el sulfato de amonio, de sodio, de potasio y de litio, y los sulfatos de hidrógeno correspondientes de esos cationes. De manera alternativa, en el anolito están contenidos sulfato de aluminio, de hierro, de cobre, de manganeso, de níquel, y de cobalto, cuando en las cámaras catódicas de la célula deben tratarse soluciones que contienen ácido sulfúrico, en donde la enumeración no es limitativa. En otras formas de realización, el anolito contiene ácido sulfúrico o peroxodisulfatos, los cuales por su parte se forman a través de la oxidación de los aniones de sulfato en la reacción del ánodo, o mezclas disueltas de los sulfatos mencionados y sulfatos de hidrógeno, en donde preferentemente en las soluciones de sulfato se encuentra contenido también en sus mezclas ácido sulfúrico, y las soluciones de peroxodisulfato, preferentemente, contienen igualmente ácido sulfúrico y/o sulfatos de hidrógeno. Puesto que algunos de los compuestos, como los determinados anteriormente, de sulfato de aluminio y de potasio, con rangos de concentración que pueden observarse por ejemplo en manuales de tablas o publicaciones estándar de la química inorgánica, por ejemplo "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie" o "Ullmanns Enzyklopädie der chemischen Technik", pueden formar sales poco solubles del tipo de las sales dobles, ventajosamente se evita una formación de sales dobles de esa clase dentro de la célula electrolítica, en donde las sales de sulfato se utilizan en concentraciones que se ubican por debajo de esos valores o rangos de concentración mencionados en las publicaciones.
- Las soluciones de anolito mencionadas, junto con compuestos del tipo de sulfato, contienen también otros componentes disueltos, preferentemente iones de cloruro, de bromuro, de fluoruro en concentraciones de hasta 1 Mol/l, así como iones de tiocianato, y/o tiourea y derivados de tiourea, y glicina, en concentraciones de hasta 10 g/l. La concentración de los compuestos químicos de tipo sulfato disueltos en el anolito, en la entrada de la cámara anódica de la célula, se ubica en el rango de 0,01 - 3,5 Mol/l, en tanto lo permita la solubilidad de los compuestos mencionados, preferentemente en el rango de 0,1 - 2,5 Mol/l, de modo especialmente preferente de 0,25 - 2,5 Mol/l, para ácido sulfúrico y sulfato de amonio y/o sulfato de hidrógeno y amonio, en el rango de 0,25 - 1 Mol/l, para los sulfatos de cobalto, hierro, manganeso, níquel y para persulfatos del amonio, y de 0,1 Mol/l a 1,2 Mol/l para los sulfatos de sodio y cobre, de 0,1 Mol/l - 0,9 Mol/l para sulfato de aluminio y de 0,1 - 0,5 Mol/l para sulfato de potasio. Preferentemente, el anolito contiene también persulfatos de sodio y potasio, más el ácido sulfúrico mencionado y eventualmente los otros compuestos mencionados.

En una forma de realización preferente del procedimiento, el anolito se enfría a temperaturas en el rango de 273 - 280 K. De manera ventajosa - en el caso de rendimientos de corriente técnicamente aceptables de > 30% para las reacciones de síntesis mencionadas - esto posibilita formar compuestos que contienen compuestos químicos del tipo persulfato o ácido peroxosulfúrico, en la reacción del ánodo.

- Bajo el término "aguas sulfúricas" se entienden aquellas aguas cuyo origen se atribuye a procesos naturales, como por ejemplo la oxidación de minerales sulfurosos, y en las cuales la concentración de ácido sulfúrico libre no supera el valor de 0,05 Mol/l. Esas aguas, junto con ácido sulfúrico, con frecuencia contienen también otros ácidos, como ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico y ácido nítrico, en donde esa parte de esos otros ácidos con frecuencia se libera sólo durante el proceso de tratamiento, como consecuencia de procesos como precipitación e hidrólisis. La cantidad del ácido liberado a través de esos procesos depende tanto de la concentración, como también de la así llamada especiación de aquellos cationes en los cuales están fijados químicamente los iones de sulfato o los otros aniones mencionados. Por lo tanto, es evidente que para esa cantidad de ácido no puede indicarse ningún valor universal.
- Las aguas sulfúricas pueden contener los cationes de litio, potasio, sodio, calcio, magnesio, aluminio, hierro, manganeso, cobalto, cromo, cobre, níquel, vanadio, torio, uranio y cinc, así como los aniones cloruro, fluoruro y nitrato, en concentraciones de respectivamente hasta 10 g/l, y además también otros cationes y aniones en el rango de concentración de hasta 100 mg/l, entre éstos especialmente también los aniones del arsénico y del antimonio, así como además las así llamadas sustancias orgánicas refractarias, en especial también ácidos húmicos y ácidos fúlvicos en concentraciones que se denominan a través de un valor TOC (Total Organic Carbon) de hasta 20 mg/l

A diferencia de ello, las "soluciones que contienen ácido sulfúrico", las cuales pueden contener el ácido sulfúrico libre en una concentración de hasta 0,25 Mol/l, son de origen técnico. Las soluciones, además, mayormente también están libres de sustancias orgánicas refractarias.

- Es objeto de la invención también un dispositivo para realizar el procedimiento.

El dispositivo según la invención para la separación de iones de sulfato de aguas sulfúricas o de soluciones que contienen ácido sulfúrico, y para introducir capacidad tampón en aguas sulfúricas o en soluciones que contienen ácido sulfúrico, comprende una célula electrolítica con al menos tres cámaras del electrodo, en donde entre dos cámaras catódicas está dispuesta una cámara del electrodo, y entre la cámara anódica y las cámaras catódicas está dispuesta respectivamente una membrana de intercambio de aniones. Cada cámara catódica contiene al menos un

electrodo.

Los cátodos están provistos de aberturas y/o poros para la introducción de los gases oxígeno, aire y dióxido de carbono, o dióxido de carbono solo, en el agua sulfúrica o en la solución que contiene ácido sulfúrico.

5

Las cámaras catódicas son atravesadas por flujo desde abajo hacia arriba.

El ánodo se compone de un material portador que, en menos del 20%, preferentemente en menos del 5%, está revestido con las sustancias electroquímicamente activas. Las sustancias electroquímicamente activas, de este modo, se seleccionan del grupo grafito, carbonos vítreos, diamante sintético, impurificado, de los elementos químicos con los números atómicos 44 - 46 y 75 - 79, y de sus aleaciones entre sí, o de sus compuestos oxidicos.

10

El grado de cobertura del material portador del ánodo, de este modo, en el tercio inferior del ánodo, es mayor que en el centro, y en el centro a su vez es mayor que en el tercio superior.

15

La distancia entre el cátodo y la membrana de intercambio de aniones no asciende a menos de 0,75 mm ni a más de 4 mm, en donde en el espacio intermedio formado de ese modo, entre cátodo y membrana de intercambio de aniones, están dispuestos espaciadores de material eléctricamente no conductor.

20

La separación de las cámaras del electrodo, respectivamente, tiene lugar a través de una membrana de intercambio de aniones, en donde preferentemente en las dos superficies que delimitan la cámara anódica con respecto a las cámaras catódicas de la célula, respectivamente se utilizan membranas de intercambio de aniones de diferente permeabilidad para los aniones que deben separarse. De ello resulta una posibilidad para influenciar los procesos de transporte, en particular cuando se pretende cargar las dos cámaras catódicas con aguas sulfúricas o soluciones que contienen ácido sulfúrico, diferentes en su composición química y/o en su temperatura y/o en su presión

25

hidrostática.

Como membranas se emplean membranas de intercambio de aniones. Preferentemente, las mismas se emplean utilizando polietileno (PE), cloruro de polivinilo (PVC), poliestireno, tetrafluoropolietileno (PFTE) o fluoruro de polivinilideno (PVDF) con otros compuestos químicos, los cuales contienen grupos aptos para el intercambio de aniones. Los grupos aptos para el intercambio de aniones preferentemente son grupos del tipo de las aminas secundarias, terciarias y cuaternarias, aptos para portar cargas eléctricas positivas. De manera aún más preferente, la membrana de intercambio de aniones contiene los así llamados antiácidos.

30

Además, algunas membranas también han resultado insuficientemente estables en cuanto al aspecto químico, en especial aquellas, cuya estructura base se compone solo de poliestireno y cuyas cadenas moleculares están reticuladas entre sí sólo de forma insuficiente.

35

Como material para los cátodos se emplean metales suficientemente resistentes a la corrosión, aleaciones de metales y compuestos metálicos, así como carbono en forma de grafito o carbono vítreo, en donde los cátodos metálicos están realizados como chapas, rejillas, metal expandido, barras, redes, tejidos o como metales espumados, y los cátodos de grafito o de carbono vítreo pueden utilizarse igualmente como barras, redes, tejidos, placas o en forma espumada. En tanto se utilicen formas de materiales completamente planas y densas, como chapas y placas, las mismas están provistas de aberturas, como perforaciones, canales o ranuras, las cuales permiten una entrada de gas hacia los catolitos, desde el lado posterior del cátodo, es decir, desde el lado que se encuentra apartado del ánodo.

40

45

Los metales suficientemente resistentes a la corrosión se tratan de aquellos elementos químicos con los números atómicos 26 - 30, 41, 42, así como 46, 47, en donde los mismos, preferentemente, de manera adicional, están aleados con respectivamente al menos otro elemento del grupo de los elementos químicos con los números atómicos 22 - 25, 32, 40, 44, 45, 58 - 79, de aceros, en particular de aquellos que en el uso lingüístico técnico se denominan como aceros inoxidables, así como de compuestos de los metales mencionados con elementos químicos que se caracterizan por los números atómicos 5, 6, 14, 16 y 34. Bajo el término de la aleación se incluyen aquellas mezclas de al menos dos de los diferentes metales mencionados, los cuales, junto con el metal que forma el componente principal, en al menos 0,5 átomo-%, se componen de al menos otro metal.

50

55

Los cátodos, de manera preferente, contienen al menos un compuesto que está compuesto por los mismos elementos antes mencionados y por los elementos con los números atómicos 5, 6, 14, 16 y 34. Los metales con los números atómicos 26 - 30, 41, 42, así como 46, 47, grafito o carbono vítreo, de manera preferente, en su superficie que señala hacia el ánodo, están revestidos con los compuestos mencionados o con los metales que se caracterizan por los números atómicos 22 - 25, 44 - 47, 75 - 79, o con sus aleaciones con al menos otro metal del grupo con los números atómicos 22 - 30, 32, 40, 44, 45, 58 - 79, en donde el grosor del revestimiento, preferentemente, se ubica entre 0,1 y 10 micrómetros, y el revestimiento en sí mismo se compone de las respectivas partículas nanoscópicas,

60

como nanotubos de una sola capa o multicapa (nanotubos o bucky-tubos). En otra forma de realización, el revestimiento, para fabricar los cátodos, se aplica también sobre materiales plásticos eléctricamente conductores, como polietileno conductor, poliestireno, polipropileno, poliimida o poliacetileno, de modo que los cátodos se componen de un cuerpo base estabilizante, de los materiales plásticos mencionados, y del revestimiento.

5

El ánodo se compone de metales aún más resistentes a la corrosión, aleaciones de metales, compuestos oxídicos de esos metales, de grafito o carbono vítreo, o presenta un revestimiento de diamante sintético, impurificado con boro. El grupo de esos metales más resistentes a la corrosión comprende los elementos químicos con los números atómicos 44 - 46 y 75 - 79, y sus aleaciones entre sí. Preferentemente, los metales mencionados, sus aleaciones entre sí o también los compuestos oxídicos de esos metales se aplican también sobre materiales portadores suficientemente resistentes en cuanto al aspecto químico y eléctricamente buenos conductores. Materiales portadores preferentes de esa clase son aquellos elementos químicos con los números atómicos 22, 40 - 42, 72 - 74 y 82 y sus aleaciones entre sí o con otros elementos, así como materiales plásticos suficientemente resistentes en cuanto al aspecto químico y eléctricamente no conductores, como PVC, polietileno, polipropileno, PTFE, PVDF, así como además vidrios y como materiales cerámicos.

Como capa intermedia entre los metales mencionados en último lugar, los cuales actúan como material portador, y sus aleaciones y los metales de la serie de los elementos químicos 44 - 46 y 75 - 79, y sus aleaciones o sus compuestos oxídicos, se consideran preferentes las capas adicionales compuestas por los óxidos de los elementos químicos 50, 51 y 83, sus mezclas entre sí, así como otros óxidos semiconductores poco solubles en ácidos.

Los ánodos compuestos tanto por los metales de los elementos químicos caracterizados con los números atómicos 44-46 y 75-79, o sus aleaciones, como también el material portador, pueden utilizarse en forma de chapas, láminas, metal expandido, alambres, nanotubos, tejidos, en forma hueca como tubos pequeños o en forma de rellenos.

25

Las aguas sulfúricas y las soluciones que contienen ácido sulfúrico que deben tratarse mayormente también se caracterizan porque las mismas, en comparación con los sistemas de electrolito usuales en la técnica electroquímica, disponen de una conductividad eléctrica marcadamente más reducida, y porque esa conductividad eléctrica se determina de manera decisiva por el contenido de los componentes ya mencionados en las aguas sulfúricas o en las soluciones que contienen ácido sulfúrico. Por consiguiente, para el tratamiento de esas aguas y soluciones es conveniente disponer de dispositivos técnicos que estén adaptados de forma óptima a ese fin de uso.

30

Por razones energéticas, según el estado de la técnica, en el tratamiento de electrolitos con conductividad reducida, se aspira a realizar distancias lo más reducidas posible entre los electrodos y las membranas y, según la posibilidad, incluso se intenta con esfuerzo llevar esa distancia a valores próximos a 0 mm, en el sentido de una así llamada configuración de espacio cero (zero-gap).

35

Sin embargo, estudios sistemáticos llevados a cabo por los inventores, sobre la distribución de la densidad de corriente y el potencial en los cátodos, así como sobre la distribución de la concentración y de la velocidad de flujo en las cámaras de la célula, de la célula electrolítica, mostraron que no sólo distancias más grandes de los electrodos - las membranas, en el rango de 7 mm y más, tal como se esperaba, son muy desventajosas en cuanto a la demanda energética del proceso de tratamiento. De manera llamativa se observó que también distancias muy reducidas, de 0,45 mm hasta de 0 mm, repercuten de forma desventajosa sobre la demanda energética. La distancia óptima de los electrodos - de las membranas, junto con los parámetros característicos físico-técnicos empleados usualmente para el diseño de los reactores electroquímicos, de manera llamativa, depende también de la así llamada especiación de los compuestos de los cationes metálicos con aniones de sulfato contenidos en las aguas sulfúricas o en las soluciones que contienen ácido sulfúrico, en particular de la concentración de compuesto e iones del tipo H^+ , HSO_4^- , Fe^{3+} , Fe^{2+} , $Fe(SO_4)^+$, $Fe(SO_4)^-$, $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $FeH_3SiO_4^{2+}$, Al^{3+} , $AlSO_4^+$, $Al(SO_4)_2^-$, AlF_2^{2+} .

45

Se entiende que también otros cationes disueltos de los niveles de valencia correspondientes, estos compuestos e iones aquí mencionados, son capaces de formar compuestos análogos e iones complejos, que pueden estar contenidos en el agua que debe tratarse y que deben considerarse de modo correspondiente. Además, se observó que el tipo de la especiación por debajo de una parte de menos del 1% en los compuestos de la respectiva clase de cationes, en los casos analizados, no es relevante para el diseño. La especiación, preferentemente, puede determinarse a través de la aplicación de procedimientos espectroscópicos, láser-espectroscópicos, electroquímicos, cromatográficos y de titulación.

50

Esa influencia de la especiación se manifestó también en la comparación de parámetros relacionados con la tecnología del procedimiento, los cuales se alcanzaron en el tratamiento de distintas aguas sulfúricas, por una parte, con aguas producidas sintéticamente a través de la disolución de las sales metálicas correspondientes y de ácido sulfúrico en agua destilada, por otra parte, de manera muy llamativa. Según la invención, por tanto, la distancia entre los cátodos y las membranas de intercambio de aniones no asciende a menos de 0,75 mm ni a más de 4 mm.

60

En el espacio intermedio entre los electrodos de la célula y en las membranas de intercambio de iones se disponen espaciadores de material eléctricamente no conductor, en donde ese material se compone de materiales plásticos químicamente resistentes con respecto a ácidos y álcalis, como PVC, polietileno, poliéster, polipropileno, PTFE, 5 PVDF, de minerales vítreos o de otros minerales o materiales no conductores.

Los espaciadores se introducen en el espacio intermedio en forma de redes, fibras, haces de fibras, tejidos, alambres, mallas o barras. Preferentemente, la red o el tejido poseen una apertura lo más elevada posible, preferentemente del 50% de la superficie nominal y de modo especialmente preferente de más del 65% de la 10 superficie. También el resto de las formas de material mencionadas, preferentemente, cubren menos del 50%, de modo especialmente preferente menos del 35% de la superficie del electrodo.

Además, se considera ventajoso que el flujo del electrolito hacia las cámaras catódicas de la célula, las cuales son atravesadas por flujo desde abajo hacia arriba, presente un perfil de flujo uniforme. Numerosas construcciones 15 celulares conocidas por el estado de la técnica presentan sistemas de entrada centrales para la alimentación del electrolito, las cuales, sin embargo, en vistas al objeto que debe resolverse, no permiten una circulación de flujo óptima a través de las cámaras catódicas. Ante todo, en las células de electrodialisis se emplean también espaciadores en forma de canales, los cuales, partiendo desde una alimentación del electrolito central, según un patrón complejo, deben provocar un aprovechamiento completo y lo más uniforme posible de la superficie de la 20 membrana o del electrodo. Precisamente cuando en el electrolito que debe tratarse pueden desarrollarse reacciones de hidrólisis y de precipitación, este principio de construcción conocido por el estado de la técnica resulta desventajoso, ya que pueden producirse bloqueos de los canales.

Se observó que la obtención deseada de un perfil homogéneo, para la separación de iones de sulfato y para la 25 introducción de capacidad tampón en aguas sulfúricas o en soluciones que contienen ácido sulfúrico, puede realizarse de modo sencillo debido a que directamente sobre la entrada central para el electrolito, en las cámaras del electrodo de la célula electrolítica, y en la dirección de flujo, terminando hacia arriba con el borde inferior de los electrodos, se dispone un componente del distribuidor de flujo que se compone de una estructura de canales paralelos dispuestos paralelamente, con geometría a modo de un peine, rectangular, ovalada o circular, en donde el 30 diámetro de esos canales se ubica entre 0,5 y 10 mm, preferentemente entre 0,75 y 4 mm, y los espacios intermedios hidráulicamente no permeables entre las aberturas de los canales presenta una anchura de entre 1,0 y 10 mm, preferentemente de entre 2,5 y 6 mm.

El componente del distribuidor de flujo, de manera preferente, está integrado en la construcción del marco de la 35 célula de la célula electrolítica.

Si según la invención, aniones de sulfato y eventualmente otros aniones, deben separarse de aguas sulfúricas y/o de soluciones que contienen ácido sulfúrico, esos aniones, después de la aplicación de una tensión continua suficientemente elevada en el cátodo y en el ánodo, migran desde las cámaras catódicas hacia la cámara anódica 40 de la célula, donde reaccionan químicamente a través de la reacción con componentes del anólito y/o electroquímicamente a través de la reacción en el ánodo, formando productos de la reacción como sulfatos de metal, sulfato de amonio, bisulfato de amonio, de potasio o de sodio, ácido sulfúrico, los peroxodisulfatos de amonio, potasio o sodio, ácidos peroxosulfúricos o, en el caso de la migración de iones de cloruro, de fluoruro o de nitrato, formando los cloruros correspondientes, fluoruros, nitratos, formando cloro, clorito o clorato. De manera llamativa se 45 observó que tanto la presentación de productos de reacción de esa clase, los cuales usualmente requieren una densidad de corriente anódica elevada, superior a 0,1 A/cm² en su electrosíntesis, como persulfatos o ácido peroxosulfúrico o también aniones oxidados del cloro, sólo pueden representarse entonces con buena efectividad, superior al 50% del rendimiento de corriente, en el caso de la reducción simultánea de la concentración de iones de sulfato o de aniones en las cámaras catódicas de la célula, cuando el material portador del ánodo sólo 50 está cubierto en menos del 20% de su superficie, preferentemente en el 5% y menos de su superficie, con los materiales que se utilizan como material del ánodo electroquímicamente activo, del grupo grafito, carbono vítreo, diamante sintético impurificado, de los elementos químicos con los números atómicos 44 - 46 y 75 - 79, y de sus aleaciones entre sí o de sus compuestos oxidicos. Aún más efectiva es la utilización del material electroquímicamente activo cuando el mismo se aplica sobre el material portador de modo que, en el caso de una 55 distribución, por lo demás plana y homogénea, la parte de la superficie cubierta del material portador, en el tercio inferior del ánodo así formado se ubica alrededor de 2-20%, preferentemente alrededor de 5-10%, sobre aquel promedio general de la ocupación de todo el ánodo, mientras que la misma, en el tercio superior del ánodo, se ubica precisamente en el mismo valor, por debajo del valor promedio de la cobertura. En la parte central del ánodo, el grado de cobertura corresponde a la cobertura promedio calculada. El ánodo puede realizarse de modo que los 60 materiales que se utilizan como el material electroquímicamente activo cubran las dos superficies del ánodo que señalan hacia las membranas, en donde el ánodo es atravesado por anólito de ambos lados. De este modo, en comparación con disposiciones de electrodos convencionales, se reduce al menos a la mitad la utilización de los

ánodos mayormente costosos, compuestos por metales preciosos, carbono vítreo o diamante sintético.

Puesto que las aguas sulfúricas y soluciones que contienen ácido sulfúrico que deben tratarse se caracterizan por conductividades electrolíticas de respectivamente menos de 10 mS/cm y de 50 mS/cm, pero mayormente por conductividades electrolíticas de respectivamente menos de 5 mS/cm y de 20 mS/cm, en esas aguas la conductividad electrolítica se reduce aún más cuando desde las mismas se transportan y, con ello, se separan aniones, entre éstos principalmente aniones de sulfato, pero también otros aniones, como cloruro, fluoruro y nitrato, mediante la membrana de intercambio de aniones, hacia la cámara anódica, con lo cual no sólo se define una masa, sino también un transporte de cargas eléctricas después de la aplicación de una tensión de la célula suficientemente elevada. Por otra parte, en la reacción del cátodo, en correspondencia con el potencial de equilibrio electroquímico que se regula en el cátodo, se reduce primero oxígeno disuelto en el agua, después los protones fijados en el ácido sulfúrico libre y por último los protones liberados durante la hidrólisis de los cationes de metal disueltos, así como finalmente agua, en donde los productos finales de la reacción de reducción, en todo caso, se presentan sin perjudicar la presencia de los posibles productos intermedios nitrógeno y/o iones de hidróxido. A consecuencia de ello aumenta el valor pH en las cámaras catódicas de la célula electrolítica, en donde al ingresar las aguas sulfúricas o las soluciones que contienen ácido sulfúrico en las cámaras catódicas es característico un valor pH en el rango ácido, y en la salida es característico un valor pH en el rango de 4,5 - 9,5, preferentemente en el rango de 5,5 - 8,5. Como otra consecuencia de ese aumento del valor pH y de la separación de sulfato y de otros aniones precipitan aquellos cationes de metal que, bajo las relaciones de concentración en la cámara catódica, forman compuestos hidroxídicos poco solubles y/o aquellos que son adsorbidos por esos compuestos, especialmente también los aniones del arsénico. El aumento del valor pH a valores $>7,0$ es equivalente, de modo que capacidad tampón adicional se introduce en el agua sulfúrica o en la solución que contiene ácido sulfúrico, lo cual contrarresta una reacidificación y, del mismo modo, una nueva acidificación de los cationes de metal precipitados. Puesto que esa capacidad tampón in-situ en las cámaras catódicas de la célula electrolítica se estructura de forma molecular y, con ello, no se producen productos secundarios no deseados, esa forma de la introducción es superior a otros procedimientos conocidos para el tratamiento de aguas o soluciones de esa clase.

Ese efecto puede perfeccionarse de modo aún más provechoso, de manera que a través de las aberturas contenidas en los cátodos se introduce oxígeno gaseoso o aire, desde el lado posterior de los cátodos, hacia el espacio electrolítico entre el cátodo y la membrana de intercambio de iones, para lo cual en las paredes de las cámaras catódicas están dispuestos canales, desde los cuales los gases mencionados, a diferente altura, a lo largo del recorrido de flujo del electrolito catódico, en una forma finamente distribuida de pequeñas burbujas de gas con un diámetro de $<0,10$ mm o sin embargo mediante difusión, a través de membranas plásticas permeables al gas, como aquellas que, a modo de ejemplo y sin tratarse de una enumeración exhaustiva, están fabricadas de PVC, polietileno, silicona o PTFE, llegan a la superficie de los cátodos, para allí reaccionar formando iones de hidróxido. Es evidente que en el último caso mencionado las aberturas de salida de gas de los canales están provistas de membranas correspondientes. De manera llamativa se observó que la precaución de la introducción de oxígeno en las cámaras catódicas influencia positivamente también la regulación de potencial en los cátodos, puesto que de ese modo puede aumentarse el potencial del electrodo de equilibrio, el cual en la dirección de flujo hacia la salida de la célula asume valores cada vez más negativos, de manera que en conjunto resultó una tensión de la célula total, de la célula electrolítica, más reducida, en 10 - 150 mV.

La separación de partes más grandes de iones de sulfato, en particular de más de 20-30 de la cantidad de iones de sulfato que se encuentra presente originalmente, desde las aguas sulfúricas o las soluciones que contienen ácido sulfúrico, y la introducción de capacidad tampón, en diferentes casos, se enfrentan a límites, en particular cuando las aguas o las soluciones contienen mayores cantidades de iones de calcio y/o de magnesio. Como consecuencia del aumento del valor pH que se produce, puede superarse el producto de la solubilidad para los hidróxidos de esos elementos químicos. Los sedimentos en o sobre los electrodos o en otros componentes importantes de la célula electrolítica pueden ser la otra consecuencia de esos procesos. De manera llamativa se ha hallado ahora que esos procesos no deseados pueden eludirse cuando en las cámaras catódicas de la célula electrolítica no sólo se introduce aire, sino también dióxido de carbono, en donde también puede introducirse dióxido de carbono solo. El dióxido de carbono introducido reacciona con los iones de calcio y de magnesio, formando los bicarbonatos correspondientes, los cuales son conocidos como fácilmente solubles, evitando con ello la formación de los sedimentos mencionados. Al mismo tiempo, a través de los bicarbonatos mencionados, así como eventualmente también de los bicarbonatos que se forman, de otros elementos, como aquellos del sodio o del potasio, los cuales disponen de una capacidad tampón adicional cerca del rango neutral, capacidad tampón adicional se introduce en el agua sulfúrica que debe tratarse o en las soluciones que contienen ácido sulfúrico. De este modo, no sólo puede aumentarse de forma determinante la cantidad de sulfato separada, sino que también puede mejorarse en alto grado la capacidad tampón con respecto a una reacidificación. El dióxido de carbono puede agregarse al agua tratada también inmediatamente después de abandonar las cámaras catódicas. De este modo, en el caso de aguas sulfúricas diferentes, se logra una separación de hasta 90% de la cantidad de sulfato contenida originalmente, sin que se hayan producido fallas en el proceso. Concretamente, de este modo fueron tratadas aguas sulfúricas con

contenidos de sulfato de entre 0,8 y 2,2 g/l.

La densidad de corriente catódica, en el caso de la separación de iones de sulfato y de la introducción de capacidad tampón en las aguas sulfúricas o en las soluciones que contienen ácido sulfúrico, se ubica en valores por debajo de 0,1 A/cm², pero preferentemente en valores de entre 0,05 y 0,030 A/cm², para alcanzar una tensión de la célula lo más reducida posible. La tensión de la célula entre respectivamente uno de los cátodos de la célula y el ánodo se ubica en el rango entre 2,5 y 12V, pero preferentemente en el rango entre 3,0 y 7,5V.

En la ilustración 1 se representa el tipo básico de la célula electrolítica según la invención. Entre los cátodos (1) dispuestos verticalmente y las membranas de intercambio de aniones (2), así como entre las membranas de intercambio de aniones y el ánodo (3), se encuentran respectivamente los espaciadores (4) para garantizar la distancia preferente, en especial la distancia especialmente preferente, entre los electrodos y las membranas de intercambio de aniones. Mediante canales (11) o perforaciones que respectivamente están dispuestas detrás de los cátodos en el marco de la célula, o que se encuentran respectivamente en los propios cátodos, y mediante conexiones (5) correspondientes para la introducción de los gases oxígeno, aire y/o dióxido de carbono, los gases mencionados alcanzan las aberturas de salida (6) en la superficie de los cátodos orientada hacia las membranas de intercambio de aniones, las cuales preferentemente están provistas de membranas plásticas permeables al gas. Si preferentemente se utilizan cátodos con estructura porosa, permeable para los gases mencionados, puede prescindirse entonces de la utilización de las membranas plásticas permeables al gas. En la superficie de los cátodos, oxígeno se reduce electroquímicamente. El ánodo, en menos del 20% de su superficie, de modo especialmente preferente en 5% y menos, presenta un revestimiento del material portador con las sustancias electroquímicamente activas mencionadas, en donde la parte de la superficie revestida en el tercio inferior del ánodo es mayor que en el centro, y en el centro a su vez es mayor que en el tercio superior. Esto se marca esquemáticamente a través de elevaciones correspondientes sobre el material portador del ánodo (3). El suministro del anolito tiene lugar mediante líneas de alimentación correspondientes y aberturas de conexión (9) a través del marco de la célula, hacia la cámara anódica, donde el anolito circula mediante el ánodo y, después de finalizada la reacción electroquímica en el ánodo, mediante las aberturas de salida (10) en el marco de la célula, abandona la misma y se conduce a otro tratamiento o se utiliza directamente. Con la corriente del anolito se transportan desde la cámara anódica también productos de la reacción gaseosos formados en la reacción del ánodo, como oxígeno o cloro.

El agua sulfúrica o la solución que contiene ácido sulfúrico son conducidas a las cámaras catódicas de la célula a través del marco de la célula, mediante las líneas de alimentación (7). Después de la circulación por sobre la superficie de los cátodos y después de la separación, según el procedimiento, de los aniones de sulfato y eventualmente de otros aniones, así como de la entrada de capacidad tampón, y de la reducción simultánea de iones de hidrógeno y de oxígeno, así como de la entrada de dióxido de carbono en el catolito, el agua tratada o la solución tratada que contiene ácido sulfúrico, abandonan las cámaras catódicas mediante las aberturas de salida (8) en el marco de la célula. Los hidróxidos precipitados en la cámara catódica de la célula y el gas de hidrógeno que se produce, así como partes no consumidas de los gases aire, oxígeno y/o dióxido de carbono, son transportados con el flujo del catolito, desde las cámaras catódicas.

Directamente sobre las líneas de alimentación del electrolito, para la cámara catódica, preferentemente en el marco de la célula, se encuentra integrado un componente del distribuidor de flujo, cuya estructura esquemática está representada en la ilustración 2 y la ilustración 2a. Mediante una línea de alimentación central para el agua sulfúrica o las soluciones que contienen ácido sulfúrico, esa agua o la solución se introducen en el canal del distribuidor (ilustración 2/ilustración 2a) y desde allí se distribuye en canales dispuestos paralelamente en una estructura (ilustración 2) con geometría en forma de peine, rectangular, ovalada o circular, de un modo según la invención, en donde entre esos canales se encuentran las cámaras intermedias hidráulicamente no permeables (ilustración 2). Mediante las aberturas de salida de los canales (ilustración 2a), dispuestas a continuación del borde inferior de los cátodos, el agua sulfúrica o la solución que contiene ácido sulfúrico alcanza la superficie de los cátodos, orientada hacia la membrana de intercambio de aniones, con un perfil de flujo homogéneo.

La célula electrolítica, junto con los componentes mencionados, contiene también todos los otros componentes que se necesitan para un funcionamiento según la invención, en particular conductos de flujo resistentes a la corrosión para los electrodos, un marco de la célula de varias partes que rodea todas las cámaras del electrodo, juntas resistentes a los medios, de forma continua a lo largo de las superficies de apoyo de las membranas sobre el marco de la célula, preferentemente aquellas de PTFE expandido multidimensional, así como medios adecuados para la fijación estable, pero separable, del dispositivo y de sus componentes en la disposición según la invención, como tornillos, pernos, marcos auxiliares y otros dispositivos de sujeción mecánicos o hidráulicos.

En los siguientes ejemplos se emplea una célula electrolítica correspondiente a la ilustración 1, en la cual se encuentra integrado un componente del distribuidor de flujo correspondiente a la utilización, un componente del

distribuidor de flujo correspondiente a la ilustración 2/ilustración 2a, para lograr un perfil de flujo paralelo lo más uniforme posible hacia la construcción del marco de la célula, del lado del cátodo. Ese componente del distribuidor de flujo presenta canales paralelos con una anchura de respectivamente 3,5 mm y una longitud de respectivamente 25 mm. La anchura de las barras entre esos canales se ubica en 4 mm y preferentemente en 2 mm en los bordes 5 externos.

Los ejemplos de referencia se utilizan para explicar la invención.

Ejemplo de referencia 1

10

Agua sulfúrica en la composición química 1150 mg/l SO_4^{2-} , 25 mg/l Cl^- , 0,8 mg/l F^- , 2,2 mg/l NO_3^- , 4,0 mg/l NH_4^+ , 11,2 mg/l Al^{3+} , 31,3 mg/l Ca^{2+} , 43,5 mg/l Mg^{2+} , 9,5 mg/l K^+ , 3,8 mg/l Mn^{2+} , 33,0 mg/l Na^+ , respectivamente 0,060 mg/l Cu^{2+} y Co^{2+} , 0,090 mg/l Zn^{2+} , 0,030 mg/l Ni^{2+} , 0,015 mg/l Cr^{3+} , además trazas de cationes de los lantánidos, de los cationes de plomo, cadmio y plata, del arsénico, del antimonio, de torio y de uranio en el rango de concentración 15 $<0,010$ mg/l, caracterizada además por un contenido TOC de 3,8 mg/l, un valor pH antes del inicio del tratamiento de 2,78 y una conductividad electrolítica de 2,16 mS/cm, un contenido de oxígeno de 8 mg/l, así como además por una alcalinidad de 3,6 Mol/m³ referido a pH = 7, determinado por valoración de una alícuota de 100 ml del agua sulfúrica frente a IN NaOH con indicación potenciométrica, fue sometida a una electrólisis/electrodialisis en una célula electrolítica de tres partes.

20

La célula electrolítica, junto con dos cátodos en las dimensiones de respectivamente 10 cm de ancho y 13 cm de largo, de una plancha de níquel con un grosor de 1mm, la cual superficialmente estaba revestida con una capa de aleación delgada de 2 micrómetros, compuesta por 70% de plata y 30% de paladio, contenía también dos membranas de intercambio de aniones de la misma fabricación, las cuales separaban las cámaras catódicas de la 25 cámara del ánodo que se encuentra en el centro, entre medio. El ánodo se componía de un metal expandido de niobio en un tamaño de 6 cm * 8 cm con una superficie del electrodo geométrica de 14,2 cm², el cual superficialmente, en un grosor de la capa de 1 micrómetro, estaba revestido con diamante sintético, impurificado con boro. La distancia entre los cátodos y las membranas de intercambio de aniones ascendió respectivamente a 2,1 mm y aquella entre el ánodo y las membranas, a 4,2 mm. Para la fijación de las distancias se utilizaron espaciadores de tejido de un grosor de 2,1 mm con una parte de la superficie abierta (apertura) de 70% en una o dos posiciones 30 (cámara del ánodo), los cuales recubrían las membranas de ambos lados sobre toda la extensión de la superficie.

A través de la cámara anódica de la célula circulaba una solución compuesta por 1,5 mol/sulfato de amonio y 0,5 mol/bisulfato de amonio al inicio del tratamiento del agua sulfúrica.

35

Para realizar el tratamiento del agua sulfúrica, esto fue bombeado con un flujo volumétrico de respectivamente 7,5 l/h, hacia las cámaras catódicas de la célula y a la célula se aplicó catódicamente una densidad de corriente de respectivamente 7,5 mA/cm² y anódicamente una densidad de corriente de 69 mA/cm², respectivamente referido a una mitad del lado del ánodo. Como tensión de la célula, después de una fase inicial, se reguló un valor de 6,3 V. La 40 célula electrolítica, después de un período de 16h, fue operada de forma continua del modo descrito. A intervalos de respectivamente dos horas, del electrolito que salía desde la célula, se extrajeron muestras para la determinación analítica de los parámetros rendimiento de corriente, capacidad tampón, valor pH, conductividad electrolítica y concentración de sulfato en el agua originalmente sulfúrica. En esos análisis pudo constatar que el agua anteriormente sulfúrica salía desde la célula con un valor pH de 8,5 y una conductividad de 1,66 mS/cm. En ese 45 caso, la concentración de sulfato había disminuido en 320 mg/l y la concentración de iones de cloruro en 5 mg/l. Una determinación de la capacidad tampón dio como resultado una necesidad de ácido de 0,7 Mol/m³ para alcanzar un valor pH de 7,0 en el agua que sale, con lo cual 0,7 Mol/m³ de capacidad tampón estaban introducidos en el agua. Además, las concentraciones de iones de hierro y de aluminio han sido reducidas a valores $<0,1$ mg/l, así como las de iones de manganeso a un valor $<0,2$ mg/l. Se redujo también la concentración de otros cationes de metales 50 pesados, especialmente aquella de Cu, Co, Cr, Ni, Th, U, Pb, así como la de aniones de As. En la reacción del ánodo se generó peroxodisulfato de amonio con un rendimiento de corriente del 57%. Para el tratamiento del agua sulfúrica, con una generación simultánea de peroxodisulfato de amonio, debieron utilizarse 0,70 kWh/m³ de energía eléctrica.

55 Ejemplo de realización 1

En la misma célula de tres cámaras, la cual estaba provista de un ánodo compuesto por una placa de PVC con un tamaño de 9 cm * 10 cm, que estaba cubierta con un filamento de platino con un diámetro de 0,5 mm de modo que la distancia entre las láminas del bobinado en el último tercio de la placa de PVC ascendía a 5 mm, en el tercio 60 central a 7 mm y en el tercio superior a 10 mm, por lo demás con la misma disposición del ensayo, el agua sulfúrica antes descrita fue electrolizada, en el caso de un flujo de corriente de respectivamente 0,9 A, mediante los cátodos. Adicionalmente, sin embargo, el anolito se enfrió mediante un criostato a 274 K y al anolito se agregó adicionalmente

en cada caso 1 g/l de NaCl y tiourea. Mientras que, para la separación de sulfato, cloruro y los cationes mencionados, la conductividad eléctrica y la capacidad tampón del agua anteriormente sulfúrica respectivamente arrojaron valores casi idénticos, la demanda de energía eléctrica para el tratamiento se incrementó mínimamente en 0,85 kWh/m³.

5

Ejemplo de referencia 2

En una célula electrolítica que nuevamente se componía de dos cámaras catódicas y de una cámara catódica, las cuales estaban separadas por dos membranas de intercambio de aniones de la misma fabricación, un agua sulfúrica fue electrolizada, la cual contenía un valor pH de 2,9, una alcalinidad de 3,8 Mol/m³ a pH = 7, una conductividad electrolítica de 2,3 mS/cm, un contenido de sulfato de 1720 mg/l, un contenido de hierro de 75 mg/l, junto con otros aniones en concentraciones de < 50 mg/l y cationes en concentraciones de <300 mg/l. Los cátodos se componían de chapas de acero inoxidable segmentadas según DIN 17440/1014, de en cada caso 10 cm de anchura y 5,5 de longitud, las cuales estaban dispuestas en las cámaras catódicas de la célula, con en total una anchura de 10 cm y una altura de 50 cm. Entre esos segmentos se encontraban tiras de polietileno poroso con un diámetro de los poros de hasta 20 micrómetros, y en cada caso 10 cm de longitud y 1 cm de anchura, las cuales respectivamente estaban dispuestas sobre perforaciones de 5 mm que se encontraban en la pared posterior de la célula, y las cuales, mediante atornilladuras estanqueizadas de modo correspondiente, estaban conectadas a una línea de alimentación para los gases oxígeno, aire y/o dióxido de carbono.

20

El ánodo se componía de un metal expandido de titanio con un tamaño de 10 cm * 50 cm, con un grosor de 1 mm, el cual, de ambos lados, estaba revestido con óxido mixto de platino - iridio, en un grosor de la capa de 1,5 micrómetros. Como anolito se emplearon soluciones que, al inicio del ensayo, contenían 0,25 Mol/l de sulfato de amonio o 0,1 Mol/l de ácido sulfúrico.

25

Entre los electrodos y las membranas se encontraban las redes plásticas ya descritas en el Ejemplo 1, como espaciadores, igualmente con las mismas distancias del electrodo - la membrana.

La electrólisis del agua sulfúrica, en el caso de un flujo de 50 l/h, de una densidad de corriente catódica de 10 mA/cm² y de una densidad de corriente anódica de 50 mA/cm², dio como resultado una disminución del contenido de sulfato del agua anteriormente sulfúrica, en 350 mg/l, en donde hasta un valor pH de 8,5, en la salida de las cámaras catódicas, se introdujeron 0,8 Mol/m³ de alcalinidad. La tensión de la célula de la electrólisis se ubicó en 7,3 V y el consumo de energía eléctrica en 0,82 kWh/m³ para sulfato de amonio como anolito y en 1,17 kWh/m³ para el enriquecimiento de ácido sulfúrico de 0,1 molar a 0,25 molar. Ese ensayo se realizó durante un período de 100h, de manera continua, y sin perturbaciones.

35

Si durante la electrólisis, mediante líneas de alimentación de gas, aire u oxígeno, con una sobrepresión de 0,3 - 0,8, se introdujo en el área próxima a la superficie de los cátodos, en el agua a tratarse, pudo comprobarse una reducción de la tensión de la célula en 0,05 - 0,1 V.

40

En el caso de la utilización de solución de sulfato de amonio como anolito, de manera adicional, dióxido de carbono fue introducido en el agua a tratarse, la cual atraviesa la cámara catódica, y el agua sulfúrica que debe tratarse fue conducida de una a cinco veces a través de las cámaras catódicas de la célula, en donde la cantidad de los ciclos de tratamiento se orientó según la cantidad de sulfato a separarse y la capacidad tampón a introducirse. Mientras que la densidad de corriente catódica en el primer ciclo se ubicaba además en 10 mA/cm², la misma disminuyó en el tercer y en el cuarto ciclo de tratamiento primero a 7,5, en el quinto a 5 mA/cm², para limitar las pérdidas de energía térmicas no deseadas. La densidad de corriente anódica se redujo en correspondencia con la densidad de corriente aplicada en los cátodos. Después del segundo ciclo se habían separado 730 mg/l de iones de sulfato y habían sido pasados a la cámara anódica, después del cuarto ciclo 1220 mg/l y después del quinto, finalmente 1410 mg/l. El valor pH del agua tratada era menor o igual a 8,3. La conductividad electrolítica se redujo desde inicialmente 2,3 mS/cm a 0,85 mS/cm en la salida, después de pasar por el quinto ciclo. Después del segundo ciclo aumentó la capacidad tampón (capacidad del ácido hasta pH = 7) en 1,4 Mol/m³ y después del tercer ciclo en 1,9 Mol/m³. La determinación de la capacidad tampón tuvo lugar a través de titulación de una alícuota del agua tratada frente a 1,0 N de ácido clorhídrico e indicación potenciométrica.

55

Ejemplo de referencia 3

En una célula de tres cámaras, cuya estructura principal tuvo lugar según el ejemplo de referencia 1, desde una solución sulfúrica compuesta por sulfato de amonio de la concentración 0,1 Mol/l y ácido sulfúrico de la concentración 0,25 Mol/l, la cual formaba el catolito, tuvo que separarse ácido sulfúrico y, con ello iones de sulfato.

60

Como anolito se utilizó un ácido sulfúrico de la concentración 1 Mol/l. A diferencia del Ejemplo de realización 1, la

célula estaba provista sin embargo de dos cátodos de un metal expandido de titanio con un tamaño de 10 cm x 13 cm, con un grosor de 1 mm, el cual a ambos lados estaba revestido con óxido mixto de platino -iridio, en un grosor de la capa de 1,5 micrómetros. Como ánodo se empleó igualmente ese material en las mismas dimensiones. Para la separación del ácido sulfúrico y especialmente de los iones de sulfato desde el catolito, la solución suministrada a

5 las cámaras catódicas circuló a través de esas cámaras con flujos volumétricos 3, 6 y 12 l/h, en donde las dos cámaras catódicas de la célula estaban conectadas hidráulicamente, tanto en serie, como también de forma paralela, mientras que, a través de la cámara anódica, el ácido sulfúrico circuló a través de la cámara anódica con una velocidad de flujo de 4,5 l/h. La electrólisis fue operada con una corriente catódica de en cada caso 5 A y con una corriente anódica de 10 A. Después de una fase inicial de aproximadamente 20 minutos de duración, desde los

10 recipientes de recepción con respectivamente una capacidad de 1 litro, a la célula electrolítica se añadió de manera continua solución nueva, así como ácido sulfúrico, mediante una bomba peristáltica, y se extrajo solución tratada, así como ácido sulfúrico enriquecido. De este modo, en el recipiente de recepción se reguló un valor de pH de 9,49 para la solución anteriormente sulfúrica, de manera que, desde la solución previamente sulfúrica, en el caso de una tensión de la célula de 5,62 V, han sido separados más de 0,25 mol de sulfato.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la separación de iones de sulfato desde, y para introducir capacidad tampón en, aguas sulfúricas o soluciones que contienen ácido sulfúrico,
5 - en el cual agua sulfúrica o una solución que contiene ácido sulfúrico se introduce en las dos cámaras catódicas de una célula electrolítica de tres partes, y se somete allí a una electrólisis y a una electrodiálisis, en donde la célula electrolítica de tres partes está formada del siguiente modo:
10 - las dos cámaras catódicas están dispuestas a ambos lados de la cámara anódica que se sitúa en el centro, entre esas cámaras,
- entre la cámara anódica y las cámaras catódicas está dispuesta respectivamente una membrana de intercambio de aniones (2),
15 - el ánodo (3) se compone de un material portador que está revestido en menos del 20% con sustancias electroquímicamente activas seleccionadas del grupo grafito, carbonos vítreos, diamante sintético, impurificado, de los elementos químicos con los números atómicos 44 - 46 y 75 -79, y de sus aleaciones entre sí, o de sus compuestos oxídicos, el grado de cobertura del material portador del ánodo, en el tercio inferior del ánodo, es mayor que en el centro, y en el centro a su vez es mayor que en el tercio superior,
20 - el anolito contiene compuestos químicos disueltos del tipo de sulfato,
- la distancia entre el cátodo (1) y la membrana de intercambio de aniones (2) no asciende a menos de 0,75 mm ni a más de 4 mm, en donde en el espacio intermedio formado de ese modo, entre cátodo y membrana de intercambio de aniones, están dispuestos espaciadores (4) de material eléctricamente no conductor,
25 - en donde aniones que se encuentran presentes en el agua sulfúrica o en la solución que contiene ácido sulfúrico son transportados desde las cámaras catódicas a través de la membrana de intercambio de aniones, hacia la cámara anódica y, con esto, se separan,
30 -en donde en las cámaras catódicas oxígeno y dióxido de carbono, o dióxido de carbono solo, se introducen en el agua sulfúrica o en la solución que contiene ácido sulfúrico, en forma finamente distribuida, en donde el oxígeno introducido, en la superficie de los cátodos, reacciona electroquímicamente formando iones de hidróxido, y el dióxido de carbono se une a los cationes de los elementos químicos calcio y/o magnesio y/o potasio, que se encuentran presentes en el agua sulfúrica o en la solución que contiene ácido sulfúrico, en la cámara catódica, formando los carbonatos de hidrógeno correspondientes, aumentando con ello la capacidad tampón en el agua sulfúrica o en la solución que contiene ácido sulfúrico,
35 - en donde la densidad de corriente anódica excede la densidad de corriente catódica en al menos el factor cinco, y la densidad de corriente catódica se ubica en valores inferiores a 0,1 A/cm², y la densidad de corriente anódica, en la parte inferior de la célula electrolítica, es más elevada que en la parte superior de la célula,
40 - en donde las cámaras catódicas son atravesadas por flujo desde abajo hacia arriba.
45 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los compuestos químicos del tipo sulfato, disueltos en el anolito, están seleccionados de sulfato de amonio, de sodio, de potasio y de litio y/o de sulfatos de hidrógeno correspondientes y/o de sulfatos de peróxido correspondientes y/o de ácido sulfúrico.
50 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los compuestos químicos del tipo sulfato, dispuestos en el anolito, están seleccionados de sulfato de aluminio, de hierro, de manganeso, de níquel, cuando las soluciones que contienen ácido sulfúrico se tratan en las cámaras catódicas de la célula.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** las soluciones de
55 analito, como otros componentes disueltos, contienen iones de cloruro y/o de bromuro, y/o iones de fluoruro en concentraciones de hasta 1 Mol/l, y/o iones de tiocinato, y/o tiourea y derivados de tiourea y glicina en concentraciones de hasta 10 g/l .
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** iones de metal pesado,
60 contenidos en las cámaras catódicas de la célula en el agua sulfúrica o en la solución que contiene ácido sulfúrico, son hidrolizados y precipitados, y porque una precipitación de los hidróxidos de calcio y magnesio se evita a través de la introducción de dióxido de carbono.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** junto con iones de sulfato se separan también aniones de bromo, cloro, flúor, arsénico, así como iones de nitrato.
- 5 7. Dispositivo para la separación de iones de sulfato desde aguas sulfúricas o soluciones que contienen ácido sulfúrico y para la introducción de capacidad tampón en agua sulfúrica o soluciones que contienen ácido sulfúrico, el cual comprende:
- 10 - una célula electrolítica con al menos tres cámaras del electrodo,
- en donde entre dos cámaras catódicas está dispuesta una cámara anódica,
 - en donde entre la cámara anódica y las cámaras catódicas está dispuesta respectivamente una membrana de intercambio de aniones (2),
 - en donde cada cámara del electrodo contiene al menos un electrodo,
 - en donde los cátodos están provistos de aberturas y/o de poros para la introducción de los gases oxígeno, aire y dióxido de carbono, o dióxido de carbono solo, en el agua sulfúrica o en la solución que contiene ácido sulfúrico, en donde las cámaras catódicas pueden ser atravesadas por flujo desde abajo hacia arriba,
 - en donde el ánodo (3) se compone de un material portador que está revestido en menos del 20% con sustancias electroquímicamente activas seleccionadas del grupo grafito, carbonos vítreos, diamante sintético, impurificado, de los elementos químicos con los números atómicos 44 - 46 y 75 -79, y de sus aleaciones entre sí, o de sus compuestos oxidicos,
 - en donde el grado de cobertura del material portador del ánodo, en el tercio inferior del ánodo, es mayor que en el centro, y en el centro a su vez es mayor que en el tercio superior
 - en donde la distancia entre el cátodo (1) y la membrana de intercambio de aniones (2) no asciende a menos de 0,75 mm ni a más de 4 mm,
 - y en donde en el espacio intermedio formado de ese modo, entre cátodo y membrana de intercambio de aniones, están dispuestos espaciadores (4) de material eléctricamente no conductor.
8. Dispositivo según la reivindicación 7, **caracterizado porque** las cámaras catódicas están dispuestas simétricamente con respecto a una cámara anódica central contigua.
9. Dispositivo según la reivindicación 7 u 8, **caracterizado porque** los ánodos se componen de metal expandido, chapas perforadas, tejidos, los cuales no recubren más del 20%, preferentemente no más del 5% de la superficie de la cámara anódica, y los ánodos se sitúan de forma opuesta, a ambos lados de las membranas de intercambio de iones.
10. Dispositivo según una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado porque** el ánodo se compone de grafito, carbono vítreo o presenta un revestimiento con diamante sintético o impurificado con boro.
11. Dispositivo según una de las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizado porque** el material portador del ánodo se utiliza en forma de chapas, láminas, metal expandido, alambres, nanotubos, tejidos, en forma hueca como tubos pequeños, o en forma de rellenos.
12. Dispositivo según una de las reivindicaciones 7 a 11, **caracterizado porque** el material portador del ánodo se compone de los materiales plásticos PVC, polietileno, polipropileno, PFTE, y/o PVDF.
13. Dispositivo según la reivindicación 12, **caracterizado porque** los cátodos están revestidos con metales que se caracterizan por los números atómicos 22-25, 44-47, 75-79 o con sus aleaciones con al menos otro metal del grupo con los números atómicos 22-30, 32, 40, 44, 45, 58-79, y el revestimiento se compone de las respectivas partículas nanoscópicas, nanotubos de una sola capa o multicapa.
14. Dispositivo según una de las reivindicaciones 7 a 13, **caracterizado porque** los cátodos están realizados como chapas, rejillas, metal expandido, barras, redes, tejidos o en forma espumada.

15. Dispositivo según una de las reivindicaciones 7 a 14, **caracterizado porque** como cátodos se utilizan formas de material completamente planas y densas, las cuales están provistas de aberturas que permiten una entrada de gas hacia los catolitos, desde el lado posterior del cátodo.
- 5 16. Dispositivo según una de las reivindicaciones 7 a 15, **caracterizado porque** los cátodos se componen de un cuerpo base estabilizante de materiales plásticos eléctricamente conductores, seleccionados de polietilenos conductores, poliestireno, polipropileno, polimida o poliacetileno, y de un revestimiento metálico de los materiales como se define en la reivindicación 13.
- 10 17. Dispositivo según la reivindicación 7, **caracterizado porque** en las cámaras del electrodo de la célula, respectivamente entre los electrodos y las membranas de intercambio de aniones, se disponen espaciadores de material eléctricamente no conductor, en donde ese material se compone de materiales plásticos resistentes de forma química con respecto a ácidos y álcalis, de vidrio o de otros minerales o sustancias no conductores, el cual se introduce en el espacio intermedio en forma de redes, fibras, haces de fibras, tejidos, mallas o barras, y el cual,
- 15 como red o tejido, presenta una apertura lo más elevada posible de > 50% de la superficie nominal, y también las otras formas de material que se utilizan como espaciadores recubren menos del 50% de la superficie de la sección transversal de las cámaras del electrodo que se asigna a la membrana de intercambio de aniones.
18. Dispositivo según la reivindicación 7, **caracterizado porque** directamente sobre las líneas de
- 20 alimentación de electrolitos para la cámara catódica de la célula electrolítica, en el marco de la célula y alrededor de las aberturas de salida de los canales, se encuentra integrado un componente del distribuidor de flujo, en donde el componente del distribuidor de flujo se compone de una estructura de canales paralelos, dispuesta de forma paralela, con geometría a modo de un peine, rectangular, ovalada o circular, en donde el diámetro de esos canales se ubica entre 0,5 y 10 mm, y los espacios intermedios hidráulicamente no permeables entre las aberturas de los
- 25 canales presentan una anchura de entre 1,0 y 10 mm.

Figura 1



