



ELECTRO QUIMICA
MEXICANA
S.A. DE C.V.

BOLETIN TECNICO



Oxidación del Sulfuro de Hidrógeno

Oxidación del sulfuro usando peróxido de hidrógeno

Introducción

El sulfuro se encuentra en el ambiente como resultado de procesos naturales e industriales. La mayoría del sulfuro encontrado en naturaleza es un producto de reacciones biológicas (bajo condiciones anaerobias) y ocurre como sulfuro de hidrógeno (H₂S) - caracterizado por su olor putrefacto de huevo. Es más probable encontrar el H₂S biogénico en aguas subterráneas, los pantanos, los depósitos del gas natural, y colección de las aguas residuales/ sistemas de tratamiento. Las fuentes artificiales del H₂S ocurren típicamente como resultado de los materiales naturales que contienen el sulfuro (e.g., carbón, gas y aceite) siendo refinado en productos industriales. Por una variedad de razones - estética (control del olor), salud (toxicidad), ecológicas (agotamiento del oxígeno en la recepción de las aguas), y económicas (corrosión del equipo y de la infraestructura) - las aguas residuales cargadas del sulfuro se deben manejar cuidadosamente y remediadas antes de que puedan ser lanzadas al ambiente. Los límites típicos de la descarga para el sulfuro son < 1 mg/l.

Alternativas del tratamiento del sulfuro

Hay docenas de alternativas para tratar las aguas cargadas del sulfuro, extendiéndose desde stripping con aire (para los niveles bajos presentes en aguas subterráneas) hasta elaborar las plantas de recuperación de sulfuro (usadas para tratar varias toneladas por día en las refinerías y las centrales eléctricas ardientes del carbón). Hay procesos basados en biología (con los filtros de compost vegetal, scrubbing y la inhibición/la desinfección), química (oxidación, precipitación, absorción, y combinación), y física (adsorción, volatilización, e incineración). Cada proceso ocupa un lugar que será definido a menudo por la escala y la continuidad del tratamiento, si el sulfuro es en solución o es un gas, la concentración de sulfuro implicada, y la disposición del sulfuro removido. Sin embargo, por razones referentes a conveniencia y a flexibilidad, la oxidación química (que usa el peróxido de hidrógeno) continúa creciendo en alcance de uso.

Tratamiento con el peróxido de hidrógeno

Mientras que otros peróxidos tales como ácido permonosulfúrico (de Caro), ácido peracético, y persulfatos oxidarán el sulfuro, su uso para este uso es no lo más adecuado. El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) es considerablemente más simple y más rentable.

El H₂O₂ puede controlar los sulfuros de dos maneras, dependiendo del uso:

- *Prevención... proporcionando el oxígeno disuelto que inhibe las condiciones sépticas que conducen a la formación biológica del sulfuro; y*
- *Destrucción... oxidando el sulfuro al ion elemental del sulfuro o del sulfato.*

Este artículo se centra en la química de oxidación del control del olor con H₂O₂, particularmente pues se aplica a las aguas residuales industriales que contienen niveles medios a altos del mg/l del sulfuro (50 - 10.000). La oxidación del sulfuro con H₂O₂ procede diferentemente dependiendo sobre todo del pH de las aguas residuales.

Neutral - condiciones levemente ácidas



El producto de la oxidación es el sulfuro predominantemente elemental, que aparece como coloide amarillo (oxidación parcial) o un coloide blanco (con la oxidación completa). Si la claridad del efluente es necesaria, el sulfuro se puede quitar por la floculación con un polímero aniónico seguido por la filtración.

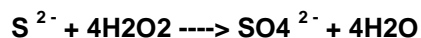
La estequiometria determina 1.0 libras de H₂O₂ por libra de H₂S, y no es inusual para que las eficacias acerquen a 100%, particularmente cuando las concentraciones de otras sustancias oxidizables (e.g., thiosulfate) son bajas, y cuando la reacción es acelerada por catálisis. El efecto de la catálisis en la velocidad de la reacción se ilustra en la tabla siguiente:

Nivel del sulfuro en Tiempo (minuto)	Dosis del catalizador, mg/l como Fe ³⁺					
	0	1	3	5	10	25
0 (antes de H ₂ O ₂)	252	252	252	252	252	252
2	218	192	154	108	56	24
5	152	126	92	52	14	<1
10	104	54	30	5	<1	
15	74	22	3	<1		
30	28	9	<1			
45	11	3				
60	6	2				

Nota: H₂O₂ dosificado en 1.2:1 el wt.% en el sulfuro, pH 7.0, y 20 deg-C en agua desmineralizada.

El calor generado en la reacción es relativamente bajo, aun cuando los niveles del sulfuro son varios problemas de mil mg/l con calor y la efervescencia podría presentarse sin embargo si el H₂O₂ se sobredosifico en presencia del catalizador.

Condiciones alcalinas



La reacción antedicha predomina en $\text{pH} > 9.2$, y rinde el sulfato soluble como el producto de la reacción. La estequiometría determina 4.25 libras de H_2O_2 por la libra S 2, y no es inusual que las eficacias de la reacción se acerquen a 100%, a condición de que el H_2O_2 se agregue en una manera controlada y el medio de la reacción se mezcle a fondo. Esto es debido a la reacción mucho más rápida causada por la reactividad creciente del H_2O_2 en el pH alcalino. Por lo tanto, si el pH aumenta sobre 9-10, hay generalmente poca ventaja en catalizar la reacción puesto que la reacción se acelera y la eficacia también, según se indica en la tabla abajo.

Nivel del sulfuro en Tiempo (minutos)	Aguas residuales pH			
	9	10	11	12
0 (antes de H_2O_2)	258	258	258	258
2	162	102	36	22
5	76	26	2	<1
10	12	<1	<1	
15	<1			

Nota: H_2O_2 dosificado en 5.0:1 el wt.% en el sulfuro y 20 deg-C en agua desmineralizada.

El calor teórico de reacción es 225 kcal/gm-mol de SO_4^{2-} (o 12.700 u.t.b. desarrollados por libras). Por lo tanto, puede haber una necesidad de disipar calor al tratar las soluciones que contienen vario mil mg/l del sulfuro. El calor puede hacer que se produzca la descomposición del H_2O_2 en la cual puede llegar a ser significativo si el H_2O_2 es agregado (o se mezcla incorrectamente), especialmente a $\text{pH} > 11-12$. El calor de descomposición del H_2O_2 es cerca de 1000 u.t.b. por lb- H_2O_2 . La descomposición del H_2O_2 en el oxígeno, el agua y el calor es una problema que se hace significativo si el sulfuro que contienen los residuos contiene hidrocarburos volátiles.

Condiciones levemente alcalinas

En pH de 7 a pH 9, ambas reacciones antedichas pueden ocurrir con los resultados siguientes:

- La transición de los productos de la reacción del sulfuro elemental al sulfato
- Las transiciones de requisito del H_2O_2 de 1:1 a 4.25:1
- La velocidad de la reacción se acelera

Hasta cierto punto, los catalizadores se pueden utilizar para empujar la reacción en una dirección o la otra. Los catalizadores tales como hierro, cobre y manganeso tienden para favorecer la formación del sulfato, mientras que éstos basados en el níquel y el vanadio tienden para favorecer el sulfuro elemental. Estos catalizadores se pueden utilizar para economizar uso del H_2O_2 o para producir un efluente claro. En ambos casos, la velocidad de la reacción se acelera en forma importante, y las columnas fijadas de la reacción de columna (que usan e.g., sistemas de ayuda del catalizador de zeolita) se pueden utilizar para disminuir las consecuencias para el medio ambiente.