

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 959 215**

51 Int. Cl.:

C02F 9/00 (2013.01)
C02F 1/52 (2013.01)
C02F 1/42 (2013.01)
C02F 1/66 (2013.01)
C02F 101/20 (2006.01)
C02F 1/00 (2013.01)
C02F 101/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2015** **PCT/IB2015/054908**
87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016** **WO16001838**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2015** **E 15751077 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2023** **EP 3160912**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de agua salada**

30 Prioridad:

30.06.2014 FR 1456150

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.02.2024

73 Titular/es:

VIGIE GROUPE (100.0%)
21 rue La Boétie
75008 Paris, FR

72 Inventor/es:

VANDERGHOTE, GUY;
BAUDIN, ISABELLE;
BRUGIONI, MAÏTÉ y
LEVEQUE, JOCELYN

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 959 215 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 de tratamiento de agua salada

La presente invención tiene por objeto un nuevo procedimiento para el tratamiento de efluentes líquidos cargados de metales, en particular agua cargada de sales.

- 5 A escala mundial, el tratamiento de aguas residuales constituye el principal problema de salud pública.

Las aguas residuales son todas aguas cargadas de diferentes elementos procedentes de la población pero también de actividades comerciales e industriales y que pueden contaminar los entornos en los que se vierten. Es por ello que, para respetar estos diferentes entornos, se realizan tratamientos a estos efluentes antes de su vertido al medio natural o a una red de saneamiento.

- 10 Entre los elementos que es necesario tratar se encuentran los metales pesados como el zinc, el níquel, el cromo, el cobre, el talio, el arsénico, el plomo, el mercurio y el cadmio, que son importantes contaminantes de los ecosistemas y de la red alimentaria.

Se han proporcionado muchas soluciones para tratar metales pesados, en forma de diferentes métodos, como por ejemplo el documento EP0341792 que divulga un procedimiento para tratar metales pesados (Fe, Cr, Ni) que comprende precipitación con un agente neutralizante, todos los cuales tienen inconvenientes:

- 15 - cuando se desea un alto rendimiento técnico, los procedimientos fisicoquímicos inducen importantes gastos operativos (OPEX) vinculados al coste de los reactivos. Además, estos procedimientos utilizan productos químicos que contienen azufre, como el sulfuro de sodio (Na_2S) o trimercaptano, que tienen un impacto negativo sobre el medio ambiente y no responden bien en caso de picos de concentración,
- 20 - los procedimientos de intercambio iónico que utilizan resinas quelantes que permiten la fijación selectiva de metales pesados generan también importantes gastos de explotación (OPEX) ligados al coste de regeneración de las resinas o al de su renovación, siendo este coste notoriamente elevado en el caso del tratamiento de efluentes cargados de metales. Además, es fundamental gestionar las resinas usadas que se consideran residuos sólidos peligrosos y la gestión de los eluatos que se consideran líquidos peligrosos.
- 25 - técnicas de membrana que utilizan membranas de ultrafiltración, nanofiltración u ósmosis inversa que inducen importantes gastos de explotación (OPEX) porque la tasa de conversión suele ser inferior al 50% para los efluentes cargados de sales (gestión y eliminación de concentrados). Además, estas técnicas resultan inutilizables debido a la obstrucción rápida e irreversible, cuando el agua está muy cargada de sales, especialmente calcio y sulfato y,
- 30 - las técnicas de evapoconcentración o evapocristalización inducen importantes gastos operativos (OPEX) debido a la energía necesaria para la evaporación y elevados gastos de inversión de capital (CAPEX). Además, existe la necesidad de gestionar las salmueras ya sea eliminándolas o recuperándolas.

Además, es necesario disponer de una técnica que permita tanto la optimización del OPEX, en particular reduciendo las cantidades de reactivos utilizados, como la de las prestaciones técnicas, en particular: limitación/eliminación de las emisiones de sustancias peligrosas (mercurio, cadmio, plomo, zinc, etc.), mejor eficiencia de depuración, menores o

- 35 incluso nocivos niveles de emisión de metales, control de los picos de emisión sin sobredosis de producto químico.

Sin embargo, los inventores se dieron cuenta de que combinando dos métodos, un método fisicoquímico y un método de intercambio iónico, era posible proporcionar un procedimiento para tratar metales en efluentes cargados con sales que resuelve todos los problemas planteados anteriormente.

- 40 Así, el objeto de la presente invención es un procedimiento para tratar metales pesados presentes en efluentes líquidos cargados de sales, en particular agua cargada de sales, comprendiendo dicho procedimiento las etapas según la reivindicación 1.

Por libre de metales pesados nos referimos a un líquido cuya concentración de metales pesados respeta los valores de emisión en el medio natural, es decir, menos de 0,01 mg/l.

- 45 Según la invención, la etapa a) puede realizarse utilizando cualquier técnica conocida por el experto en la materia, en particular mezclando cal apagada en forma de lechada de cal con el efluente a tratar. El pH se ajusta con cualquier ácido conocido, incluido el ácido clorhídrico al 33% en un rango de 5,5 a 8,5.

Según la invención, la etapa b) de coagulación debe realizarse añadiendo un coagulante. Esta etapa se puede realizar por separado de la etapa a) o simultáneamente con la etapa a). En ambas realizaciones, la mezcla coagulada se somete a una etapa de floculación d).

- 50 La etapa c) de precipitación es opcional, es decir que la etapa d) se puede realizar directamente después de la etapa b).

Al final de la etapa d), se elimina el flóculo, por ejemplo mediante decantación (etapa e), según técnicas conocidas por el experto en la técnica y el líquido decantado se filtra, por ejemplo sobre un filtro de arena (etapa f) antes de ponerlo en contacto con resinas de intercambio iónico (etapa g).

Las etapas de coagulación y floculación se llevan a cabo mediante técnicas conocidas por los expertos en la técnica tales como las descritas en el Water Technical Handbook Décima edición Volumen 1 Capítulo 3 páginas 185 y siguientes (Editorial Degremont Suez). La coagulación consiste en la adición de un coagulante como por ejemplo cationes trivalentes, en particular sales de hierro o aluminio, que permiten la desestabilización de las partículas coloidales presentes en el agua y la neutralización de todas las cargas electronegativas de estas partículas. Durante esta etapa, las partículas neutralizadas comienzan a aglomerarse mediante agitación mecánica para formar microfloculos. Estos microfloculos son demasiado pequeños para eliminarse, en particular mediante decantación. También la etapa de floculación es necesaria para hacer crecer estos flóculos.

Según la invención, el líquido decantado (etapa e) y filtrado (etapa f) se puede poner en contacto con una sola resina capaz de capturar varios metales pesados o sobre una batería de resinas cada una capaz de fijar uno o más metales pesados. Como ejemplo de resina, podemos citar Lanxess monoplus TP207, Amberlite IRC 748, Lanxess monoplus TP 214, Ambersep GT 74.

Al final de la etapa g), se recupera el líquido libre de metales pesados que por tanto puede ser vertido al medio natural o a una red de saneamiento.

El procedimiento según la invención, mediante el tratamiento fisicoquímico, permite también reducir las concentraciones de flúor a valores que corresponden a los valores límite de emisión en el medio natural, siendo el valor límite de emisión en el medio natural en Francia de 15 mg/l, o incluso inferior al umbral de detección.

Según la invención, el procedimiento permite el tratamiento de metales pesados como zinc, níquel, cromo, cobre, talio, arsénico, plomo, mercurio y cadmio que están presentes en el agua por precipitación (mediante el agente neutralizante o el insolubilizante) y adsorción sobre resina. Según la invención, es posible eliminar uno o varios de estos metales según el tipo de resina utilizada. Un experto en la materia, a la luz de estos conocimientos generales, sabrá elegir y combinar el tipo de resina adecuado.

El procedimiento según la invención se aplica a cualquier medio líquido, en particular a cualquier efluente acuoso, en particular a los efluentes de lavado de humos de instalaciones de incineración de residuos no peligrosos o de residuos peligrosos, a los lixiviados de instalaciones de almacenamiento de residuos no peligrosos, a los efluentes del tratamiento de superficies, efluentes mineros, centrales eléctricas de carbón o gas.

El procedimiento de tratamiento según la invención permite obtener, al final del procedimiento, una concentración de cada uno de los metales pesados inferior a 0,01 mg/l.

Según la invención, el método puede comprender además, después de la etapa g), al menos una etapa de elución de las resinas para desorber los metales pesados fijados sobre dichas resinas, la recuperación de los eluatos que contienen dichos metales pesados y al menos una etapa de regeneración de dichas resinas para su posterior uso en un nuevo ciclo. Las resinas utilizadas para adsorber mercurio no se pueden regenerar debido a la complejidad del método de regeneración. Estas resinas, al igual que las resinas usadas (resina que tiene una eficacia reducida después de varios ciclos de producción/regeneración), se eliminan de manera convencional.

Los eluatos de regeneración de resinas que contienen altas concentraciones de metales pesados pueden someterse a un tratamiento fisicoquímico (reciclado antes del procedimiento). De hecho, las resinas son un tratamiento de refinamiento (tratamiento secundario) y el fisicoquímico es un tratamiento primario adaptado al tratamiento de efluentes concentrados en metales.

De acuerdo con la invención, los niveles de emisión pueden controlarse mediante una herramienta de monitorización en línea y continuo del contenido metálico en la entrada y salida del tratamiento sobre resina de intercambio iónico; dependiendo de la fuga de metal, será posible conocer con precisión el estado de saturación de la resina y activar la regeneración de las resinas si es necesario.

Siempre según la invención, el funcionamiento puede optimizarse estableciendo un control del procedimiento para garantizar los niveles de emisión (calidad del agua tratada) optimizando/limitando al mismo tiempo las regeneraciones de resina (y por tanto el OPEX de esta posición):

- recuperación y procesamiento de datos de los analizadores y luego cálculo predictivo de los ciclos restantes para satisfacer la calidad del agua deseada.

- visualización de la cuenta atrás en tiempo real del ciclo restante para realizar la regeneración sólo cuando las fugas de metal en las resinas no satisfacen la calidad del agua deseada.

Para comprender mejor el procedimiento objeto de la presente invención, a continuación se describe un modo de implementación. Por supuesto, esto es sólo un ejemplo y no tiene carácter limitativo. Durante esta descripción, se

hace referencia a la Figura 1 de los dibujos adjuntos, que es un diagrama que ilustra las diferentes etapas del procedimiento según la invención.

En esta figura, el efluente a tratar se dirige a un tanque (1) equipado con un agitador al que también se le añade cal y coagulante controlando el pH; el efluente así tratado se lleva a un tanque (2) y se trata nuevamente con cal, bajo pH controlado, luego la mezcla se lleva desde el tanque (2) a un tanque (3) en el que se añade un floculante. Después de la floculación, la mezcla floculada se lleva desde el tanque (3) a un decantador laminar (4) y se elimina el flóculo. El líquido decantado y filtrado sobre un filtro de arena (R1) se hace pasar luego por diferentes resinas (R2 = resina 1 y R3 = resina 2), siendo cada una de estas resinas capaz de adsorber uno o más metales pesados que queremos eliminar del efluente a tratar. Tras pasar por estas resinas, el líquido libre de metales pesados se libera al medio natural o a una red de saneamiento.

Los rendimientos del procedimiento según la invención en comparación con los de procedimientos conocidos del estado de la técnica se resumen en la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1

METAL	Concentración inicial en el efluente (mg/l)	Concentración final tras tratamiento fisicoquímico solo (mg/l)	Concentración final tras el tratamiento según la invención (mg/l)
Zinc y sus compuestos.	5 - 150	0,01 - 1,3 (4,5)	< 0,01
Níquel y sus compuestos.	0,5 - 1	0,01 - 0,3 (0,3)	< 0,01
Cromo y sus compuestos.	0,5 - 2	0,01 - 0,1 (0,1)	0,005 - 0,05
Cobre y sus compuestos.	1 - 10	0,01 - 0,4 (0,4)	< 0,005
Talio y sus compuestos.	0,05 - 0,1	0,01 - 0,05 (0,05)	0,01 - 0,05
Arsénico y sus compuestos.	0,5 - 1	0,01 - 0,05 (0,05)	0,005 - 0,05
Plomo y sus compuestos.	1 - 50	0,01 - 0,15 (1,25)	< 0,005
Mercurio y sus compuestos.	0,5 - 5	0,001 - 0,04 (1,1)	< 0,0001
Cadmio y sus compuestos.	0,5 - 5	0,01 - 0,03 (0,2)	0,001 - 0,01
Flúor y sus compuestos.	20-60	5-15	5-15

El procedimiento según la invención tiene las siguientes ventajas:

- un aumento de OPEX del 25 al 30 % en comparación con el sector físico-químico únicamente,
- una ganancia medioambiental debido a la reducción o incluso la eliminación de los productos de azufre utilizados convencionalmente para la precipitación de metales y
- una ganancia técnica ligada a una mejor reducción de los metales.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de metales pesados presentes en efluentes líquidos cargados de metales, en particular agua cargada de sales, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:
 - a. tratamiento del efluente líquido que pueda contener metales pesados con un agente neutralizante elegido entre el grupo que comprende en particular la sosa, la lechada de cal y la lechada de magnesias, a un pH de 5 a 6,
 - b. coagulación del efluente tratado en la etapa a) mediante la adición de un coagulante,
 - c. opcionalmente, precipitación de la mezcla obtenida en la etapa b) con un agente neutralizante elegido entre el grupo que comprende en particular la sosa, la lechada de lima, la leche de magnesias, a un pH de 9 a 10,
 - d. floculación, mediante adición de un floculante, de la mezcla obtenida durante la etapa de coagulación b) o de la mezcla obtenida durante la etapa de tratamiento con un agente neutralizante c),
 - e. eliminación de los flóculos formados en la etapa d) y recuperación del líquido,
 - f. tratamiento de la materia residual en suspensión en la etapa e) mediante filtración,
 - g. poner en contacto el líquido recuperado en la etapa f) con una resina de intercambio iónico capaz de adsorber uno o más metales pesados o poner en contacto sucesivamente con varias resinas de intercambio iónico, siendo cada resina capaz de adsorber uno o más metales pesados, con el fin de reducir la concentración de metales pesados presentes en dicho líquido,
 - h. recuperación del líquido obtenido durante la etapa g), siendo la concentración de cada uno de los metales pesados al final del procedimiento en el líquido obtenido durante la etapa g) inferior a 0,01 mg/l.
2. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación 1, caracterizado porque Los metales pesados se eligen del grupo que incluye zinc, níquel, cromo, cobre, talio, arsénico, plomo, mercurio y cadmio.
3. Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 caracterizado porque comprende además, después de la etapa g), al menos una etapa de eluir las resinas para recuperar dichos metales pesados adsorbidos y al menos una etapa de regenerar dichas resinas.
4. Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque está controlado por una herramienta de monitorización en línea y continuo de la fuga de metales en la etapa de resina de intercambio iónico, lo que permite conocer el estado de saturación de la resina y desencadenar la regeneración de las resinas si es necesario.
5. Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque la fuga de metales en la etapa de resina de intercambio iónico es objeto de un cálculo predictivo que permite conocer la duración del ciclo que queda antes de una nueva regeneración.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente coagulante es un catión trivalente.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el agente coagulante es una sal de hierro o una sal de aluminio.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la etapa b) se lleva a cabo por separado de la etapa a).
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la etapa b) se lleva a cabo simultáneamente con la etapa a).
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el líquido obtenido durante la etapa g) se vierte al medio natural o a una red de saneamiento.

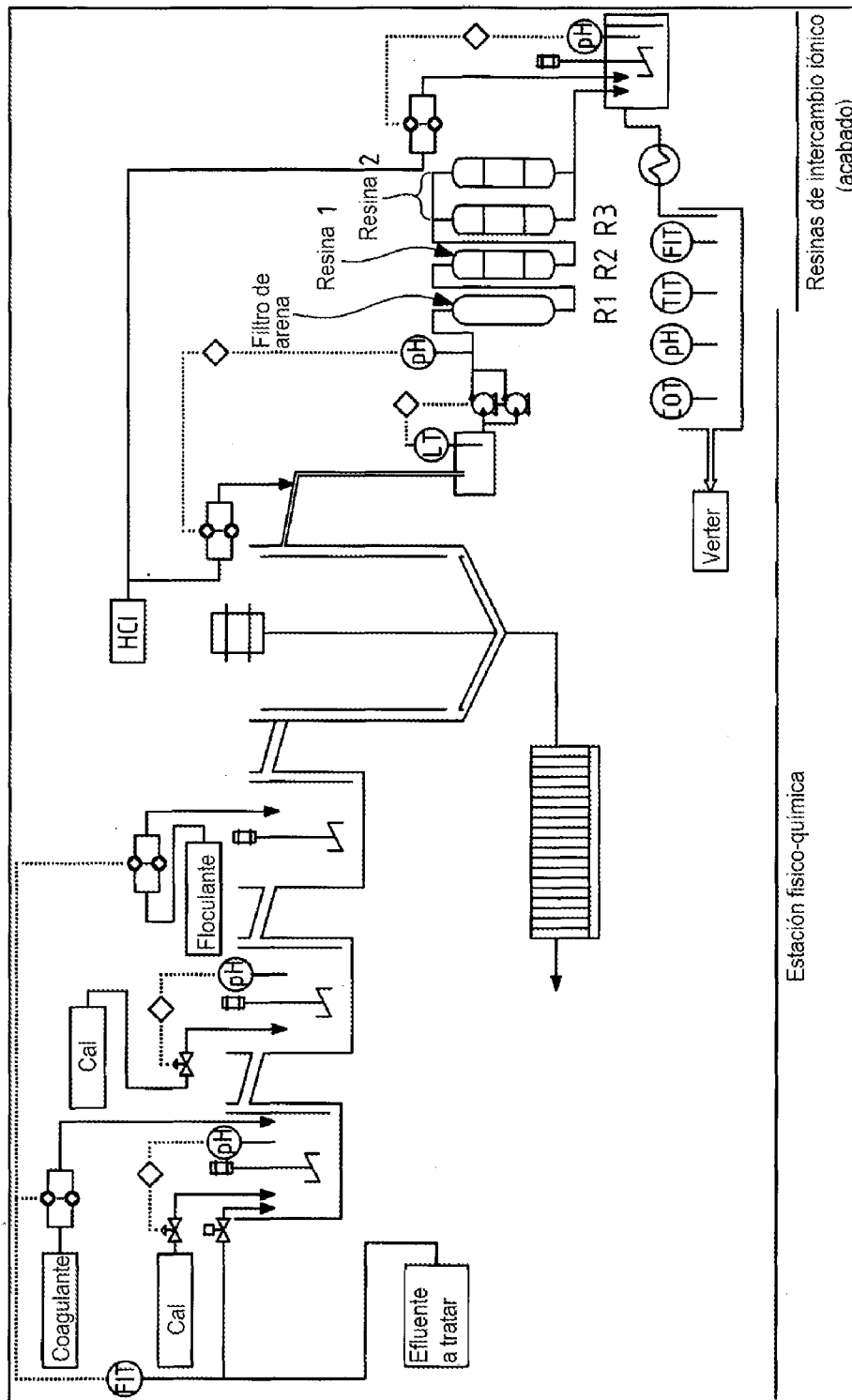


FIG.1