



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 284 240**

51 Int. Cl.:

C02F 1/66 (2006.01)

C02F 9/00 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

C02F 1/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99400444 .8**

86 Fecha de presentación : **24.02.1999**

87 Número de publicación de la solicitud: **0941970**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.1999**

54 Título: **Utilización de anhídrido carbónico en un procedimiento de tratamiento de efluentes acuosos.**

30 Prioridad: **09.03.1998 FR 98 02829**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2007

73 Titular/es: **L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme pour
l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges
Claude
75, quai d'Orsay
75007 Paris, FR**

72 Inventor/es: **De Rigaud, Jean-Mathieu**

74 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

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

Utilización de anhídrido carbónico en un procedimiento de tratamiento de efluentes acuosos.

5 La presente invención se refiere al tratamiento de efluentes acuosos. Más concretamente, tiene como objeto un perfeccionamiento de los procedimientos de tratamiento, según la técnica anterior, de dichos efluentes acuosos. Dicho perfeccionamiento facilita la eliminación de las materias en suspensión y/o las materias coloidales presentes en el seno de los efluentes tratados. Esos efluentes, suspensiones más o menos concentradas, pueden consistir principalmente en
10 aguas de proceso, de la industria papelera entre otras, en aguas residuales, industriales o urbanas, o en aguas de río o incluso en lodos, principalmente procedentes de dichas aguas residuales.

El objetivo de los procedimientos de tratamiento de dichos efluentes consiste en producir, según el contexto, efluentes más concentrados, lodos líquidos o lodos espesados. También puede consistir en depositar cargas en un sustrato y, de manera más general, en liberar a los efluentes industriales en cuestión de al menos una parte de su carga. Dichos procedimientos suelen comprender varias etapas y requieren la intervención de grandes cantidades de reactivos de tratamiento: reactivos de acondicionamiento químico, y dado el caso, agentes antiespumantes. Estos reactivos de
15 acondicionamiento químico, como las sales minerales o los polímeros orgánicos de síntesis, conocidos por el experto en la materia, intervienen en calidad de coagulantes y/o floculantes. Facilitan la aglomeración de las partículas sólidas en suspensión (partículas de pequeño tamaño y partículas coloidales) y, por consiguiente, la posterior separación de las fases sólida y líquida por medio de tratamientos que ejercen acciones esencialmente físicas (decantación, centrifugación, filtración...). En la industria papelera, en el seno de las aguas de proceso, mejoran la aglomeración y la fijación de las cargas (de tipo talco, caolín, etc.) o de los pigmentos (orgánicos o minerales) en el sustrato celulósico.

Los costes en reactivos químicos de este tipo pueden representar más del 50% de los gastos de explotación de una
25 instalación de tratamiento de efluentes acuosos, como es el caso de las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas.

El interés del perfeccionamiento propuesto según la presente invención y detallado más adelante en este texto, reside principalmente en que su realización permite una reducción sustancial de las cantidades de reactivos de tratamiento necesarias y, por lo tanto, un ahorro equivalente de los gastos de explotación del procedimiento.

En las solicitudes de patente JP-A-51124042 y JP-A-59010388, se describen procedimientos de tratamiento de efluentes acuosos que consisten en añadir un ácido mineral a dichos efluentes con el fin de generar gas carbónico en su seno. Por reacción química, dicho ácido mineral consume carbonatos, presentes en el efluente o añadidos a éste, para generar *in situ* dicho gas carbónico. El documento JP-A-59010388 describe el tratamiento de efluentes muy básicos.
35 En el seno de estos, el ácido se añade en una cantidad que permite reducir su pH a un valor comprendido entre 4 y 5.

El gas carbónico así generado *in situ*, por acción de un ácido fuerte sobre un material alcalino, ejerce, con respeto al fenómeno físico de la flotación, una acción beneficiosa, puramente mecánica. Esta acción beneficiosa reside en la acción de las burbujas de gas que suben a la superficie: acción denominada de flotación. No puede residir en una verdadera acción química de dicho gas que, en las condiciones indicadas, sólo se puede disolver en el efluente en
40 pequeñísimas cantidades.

Por otro lado, se piensa que la acción beneficiosa de dicho gas está contrarrestada por los inconvenientes que supone, por una parte, hacer intervenir en el procedimiento un ácido fuerte, y, por otra parte, introducir aniones tipo sulfato y cloruro en el efluente pretratado mediante la adición de dicho ácido.

El perfeccionamiento según la invención no se basa en la acción de un ácido mineral, ni en la acción mecánica de un gas en el seno de los efluentes tratados. Se basa en la acción química del anhídrido carbónico, en otras palabras, en un dopaje del efluente tratado con bicarbonatos y carbonatos. El experto en la materia entenderá perfectamente esto
50 después de leer lo que sigue.

La solicitante propone, pues, la utilización de CO₂ en un procedimiento original de tratamiento de efluentes acuosos más o menos concentrados, como las aguas de proceso, las aguas residuales, industriales o urbanas, y los lodos, principalmente procedentes de dichas aguas residuales. De forma convencional, dicho procedimiento comprende al
55 menos una etapa de separación física de una fase líquida y de una fase sólida dispersa en el seno de dicha fase líquida (mediante procedimientos como la decantación, la flotación, la filtración, etc.) (este tipo de etapa se realiza con el efluente a tratar, que contiene dicha fase sólida dispersa en el seno de una fase líquida y si el procedimiento incluye varias etapas de este tipo, dichas etapas de este tipo, diferentes a la primera, se llevan a cabo con una parte del efluente que ha sido sometida a las anteriores) y, con objeto de optimizar la realización y el rendimiento de esta etapa de separación, la adición en el seno de los efluentes tratados (al menos una adición) de reactivos químicos de coagulación y/o floculación, y dado el caso, de agentes antiespumantes. De manera característica, dicho procedimiento también comprende la inyección de anhídrido carbónico (CO₂) en el seno de los efluentes tratados, en cantidad suficiente para conferirles un pH inferior a 7,8.

Esta inyección de anhídrido carbónico constituye el perfeccionamiento en el sentido de la invención, ya que la solicitante ha demostrado su efecto beneficioso sobre la eliminación de las materias en suspensión y/o de las materias coloidales presentes en el efluente tratado, y más generalmente, sobre la separación de las fases líquida y sólida de dicho efluente.

Según la invención, dicho anhídrido carbónico no se genera *in situ*. Tampoco se inyecta para ejercer un simple burbujeo. Se inyecta en condiciones en las que ejerce una verdadera acción química, traduciéndose principalmente dicha acción química por una reducción del pH del efluente. Para ejercer una acción química de este tipo, se disuelve en el efluente, en el seno del cual genera (bi)carbonatos (bicarbonatos y carbonatos).

La solicitante explica, al menos parcialmente, los sorprendentes resultados que ha observado durante la realización de la invención por la presencia de esos (bi)carbonatos. Dichos (bi)carbonatos, al potenciar la acción de los agentes químicos de coagulación y/o floculación y de los agentes antiespumantes, permiten un ahorro sustancial de estos últimos. Los resultados son sorprendentes porque con la adición de sulfatos no se obtienen los mismos efectos beneficiosos.

Cabe señalar aquí que, aparte del ahorro de reactivos químicos, la inyección de CO₂ recomendada en el marco de la presente invención permite impedir la formación de estruvita (Mg(NH₄) (PO₄) 8H₂O), producto que genera problemas de obstrucción a nivel de las redes. Según la técnica anterior, para alcanzar este objetivo, hay que hacer intervenir FeCl₃. La inyección de CO₂, según la invención, también influye positivamente en una etapa de desfosfatación, susceptible de llevarse a cabo.

Aunque se habla de una inyección de CO₂, de manera general se deberá entender al menos una inyección de CO₂.

Ventajosamente, dicha inyección de CO₂ se lleva a cabo antes o al mismo tiempo que la adición de los reactivos químicos de coagulación y/o floculación, y/o de los agentes antiespumantes. Según modos de realización preferentes del procedimiento de la invención, la adición de agentes antiespumantes va precedida de una inyección de CO₂ y/o al menos una adición de reactivos químicos de coagulación y/o floculación va precedida de una inyección de CO₂.

A continuación se propone situar más concretamente la invención en su contexto. Dicho contexto es el del tratamiento de efluentes:

- efluentes acuosos diluidos, que simplemente se quieren concentrar;
- efluentes acuosos diluidos, que se tratan para obtener lodos líquidos;
- lodos líquidos, que se tratan para obtener lodos espesados;
- efluentes acuosos diluidos, que se tratan para obtener lodos espesados (por medio de lodos líquidos);
- efluentes acuosos cargados, que se tratan para liberarlos de al menos una parte de su carga, para, por ejemplo, fijar dichas cargas en un sustrato.

Dependiendo de cada caso, se puede considerar que la intervención del CO₂ según la invención, facilita la eliminación de las materias en suspensión y/o de las materias coloidales (que dado el caso pueden ser cargas) presentes en el efluente para su posterior recuperación o para fijarlas en un sustrato.

En cualquier caso, el tratamiento de los efluentes acuosos se puede declinar en varias variantes que comprenden un número mayor o menor de etapas. Se puede resumir a un tratamiento de aguas o a un tratamiento de lodos, o declinarse, de la primera a la última etapa, para la obtención de lodos espesados a partir de agua. Comprende la adición, en el seno de los efluentes, antes de la sujeción de estos últimos a etapas cuyo objetivo consiste en separar una fase sólida y una fase líquida (filtrado), de reactivos químicos de floculación y/o coagulación como las sales minerales y/o los polímeros orgánicos de síntesis. Estos reactivos son familiares para el experto en la materia y pueden consistir principalmente en sales de aluminio, como el sulfato de alúmina (Al₂(SO₄)₃.18H₂O) y el cloruro de aluminio (AlCl₃.6H₂O); polímeros de aluminio, principalmente poliacrilatos de aluminio (PAC); sales de hierro, como el cloruro férrico (FeCl₃.6H₂O), el sulfato férrico (Fe₂(SO₄)₃.9H₂O); polielectrolitos aniónicos, como los copolímeros acrilamida-acrilato de alta masa molecular; polímeros no iónicos, como las poliacrilamidas y en polielectrolitos catiónicos, principalmente aquellos cuyos grupos catiónicos son amonios cuaternarios o sales de amina.

Dicho tratamiento también comprende, dado el caso, la adición de agentes antiespumantes en efluentes diluidos.

Estos efluentes diluidos se pueden neutralizar previamente (para situar su pH entre 8 y 8,5) y luego, si es necesario, se pueden tratar primero con agentes antiespumantes y luego con reactivos químicos de coagulación y/o floculación antes de decantarlos y filtrarlos. De este modo se obtiene, por una parte, un filtrado, y por otra parte, bien efluentes más concentrados, o bien lodos líquidos. Estos lodos u otros lodos, obtenidos de distinto modo, después de ser sometidos a una posible fermentación natural o a una digestión bacteriana, se pueden espesar en una o varias etapas durante las cuales se vuelven a tratar con reactivos químicos de coagulación y/o floculación.

Según la invención, en esta sucesión de etapas se realiza al menos una inyección de CO₂.

Dicha inyección se puede realizar en la primera parte del procedimiento, principalmente a nivel de la neutralización de los efluentes, en caso de que se realice dicha neutralización.

ES 2 284 240 T3

En efecto, no se excluye del marco de la invención que el CO₂ se inyecte en una cantidad que permita que este último garantice a la vez dicha neutralización (reducción del pH a un valor de aproximadamente 8-8,5) y su función de agente químico en el sentido de la invención (que reduce dicho pH a un valor inferior a 7,8). Sin embargo, se suele preferir que la neutralización de los efluentes, en caso de ser necesaria, se realice de manera convencional, principalmente por intervención de un ácido, y que el anhídrido carbónico intervenga después de dicha neutralización (después de dicho ácido).

De este modo, en el marco de una variante ventajosa de la utilización de la invención, dicha inyección de CO₂ se realiza al principio del procedimiento, antes o durante la adición de reactivos químicos de coagulación y/o floculación, y antes o durante la posible adición de agentes antiespumantes, después de una posible etapa de neutralización. Dicho CO₂ se inyecta de este modo en efluentes líquidos cuyo pH suele estar comprendido entre 8 y 8,5 a fin de reducir dicho pH a un valor inferior a 7,8.

En caso de que intervengan agentes antiespumantes, dicha inyección de CO₂ se realiza ventajosamente antes de la adición de dichos agentes antiespumantes. Entonces se observa, como ya se indicó anteriormente, un ahorro sustancial de la cantidad de agentes antiespumantes necesaria para conseguir el resultado previsto. En esta hipótesis, no se excluye realizar al menos otra inyección de CO₂ después del procedimiento, antes o durante la adición de reactivos químicos de coagulación y/o floculación.

En caso de que no intervengan agentes antiespumantes, también se prevé, ventajosamente, al menos una inyección de CO₂, antes de la adición de reactivos químicos de coagulación y/o floculación.

Se entiende, pues, que la adición de agentes antiespumantes vaya ventajosamente precedida de una inyección de CO₂ y que en caso de que no intervengan agentes antiespumantes, al menos una adición de reactivos químicos de coagulación y/o floculación vaya ventajosamente precedida de una inyección de CO₂. De hecho, en el marco del procedimiento de la invención se prevé ventajosamente al menos una inyección de CO₂ antes de la intervención de agentes antiespumantes y/o de la de reactivos químicos de coagulación y/o floculación.

Tanto se puede prever una única inyección de CO₂, preferentemente antes de la intervención de cualquier reactivo químico de tipo agente antiespumante y reactivo químico de coagulación y/o floculación, como varias inyecciones de CO₂.

Dicho CO₂ se inyecta tanto en efluentes líquidos diluidos como en efluentes líquidos concentrados o en lodos, más o menos espesos. Como ya se ha dicho, el CO₂ puede intervenir tanto en el marco de procedimientos de purificación de efluentes acuosos como en otro más general: el de procedimientos industriales en los que se desea separar una fase sólida dispersa de la fase líquida que la contiene.

Dicho CO₂ se puede inyectar en forma líquida o gaseosa. Preferentemente se inyecta en forma gaseosa.

Dicho CO₂ se puede inyectar en canalizaciones, tanques o reactores. Se puede inyectar a través de paredes porosas. Preferentemente se inyecta por medio de orificio(s) (de al menos un orificio).

Se ha indicado que dicho CO₂ se inyecta en cantidad suficiente para llevar el pH del efluente en el que se inyecta a un valor inferior a 7,8. Ventajosamente, se inyecta en cantidad suficiente para llevar dicho pH a un valor comprendido entre 6,4 y 7,5, y todavía más ventajosamente, entre 6,6 y 7,3. Normalmente se recomienda llevar el valor del pH en torno a 6,8.

Se vuelve a precisar aquí que:

- durante el tratamiento de suspensiones diluidas (para obtener suspensiones más concentradas y principalmente lodos líquidos, a fin de obtener más generalmente una fase sólida separada de una fase líquida), se recomienda vivamente inyectar el CO₂ antes de que intervengan reactivos químicos de floculación y/o coagulación como las sales minerales y/o los polímeros orgánicos de síntesis (o incluso antes de que intervengan agentes antiespumantes);

- durante el tratamiento de lodos líquidos (que dado el caso se pueden obtener directamente a partir de dichas suspensiones diluidas) para generar lodos con un mayor índice de materias secas, se recomienda vivamente inyectar el CO₂ antes de que intervengan reactivos químicos de floculación y/o coagulación como las sales minerales y/o los polímeros orgánicos de síntesis; intervención(es) destinada(s) a espesar y/o acondicionar dichos lodos líquidos para aumentar su capacidad de deshidratación. Durante el tratamiento de dichos lodos, se suelen prever dos etapas: una primera etapa denominada de espesamiento y una segunda etapa llamada de deshidratación mecánica. Por lo tanto, el CO₂ interviene al menos en una de esas dos etapas.

Como habrá podido constatar el experto en la materia, la utilización de la invención se puede llevar a cabo, sin ningún tipo de dificultad, en instalaciones existentes. Su interés económico es evidente para el usuario: la sustitución parcial de los reactivos de tratamiento de los procedimientos de la técnica anterior por anhídrido carbónico (CO₂), permite una reducción sustancial del coste de dichos procedimientos, ya que el coste de dicho anhídrido carbónico (añadido según la invención) representa aproximadamente un tercio del coste de los reactivos sustituidos.

La invención se describe ahora tomando como referencia la única figura adjunta. Dicha figura única ilustra de manera esquemática una variante de realización del procedimiento empleado en la invención. En realidad, se trata de un “*flow-sheet*”, un procedimiento de tratamiento de efluentes acuosos (tipo aguas residuales) que incorpora el perfeccionamiento de la invención.

En primer lugar, se neutralizan los efluentes acuosos diluidos tratados. Después, en un tanque llamado de coagulación, se mezclan con agentes antiespumantes (A) y con polímeros (P), reactivos químicos de coagulación y/o floculación. En el tanque denominado de coagulación, también intervienen polímeros (P). Los efluentes así acondicionados se decantan y luego se filtran. Se hacen intervenir polímeros (P) a nivel de la filtración. Al término de dicha filtración, se obtiene, por una parte, un filtrado, y por otra parte, lodos líquidos. Estos últimos se someten a la acción de bacterias en un digestor. A la salida del digestor, dichos lodos se espesan al pasar por un tornillo sin fin. En la entrada de dicho tornillo sin fin se añaden polímeros (P) de acondicionamiento químico. Los lodos así espesados se vuelven a acondicionar utilizando polímeros (P) antes de ser sometidos a una última etapa de deshidratación mecánica. De este modo se obtienen lodos espesados.

Se puede considerar que dicho procedimiento comprende dos etapas:

- una etapa, I, de tratamiento de efluentes diluidos,
- una etapa, II, de tratamiento de lodos líquidos.

Cabe precisar que los polímeros (P) que intervienen a lo largo de dicho procedimiento no son obligatoriamente del mismo tipo.

De manera característica, según la invención, después de la etapa de neutralización y antes de la intervención de los agentes antiespumantes y de la primera intervención de los polímeros (P), se inyecta CO₂ en el efluente tratado.

Aguas abajo de dicha inyección, el pH del efluente es inferior a 7,8.

Por último, se ilustra la utilización de la invención por medio del ejemplo que figura a continuación.

La solicitante realizó el perfeccionamiento actualmente reivindicado en el marco del tratamiento de efluentes acuosos de una industria papelera y evaluó cuantitativamente las ventajas de dicho perfeccionamiento a nivel de las primeras etapas del procedimiento.

Los efluentes tratados (suspensiones acuosas diluidas, principalmente cargadas de fibras de madera, a razón de aproximadamente 10 g/l) son transferidas de la fábrica a un primer tanque en el que se someten a un tratamiento antiespumante. Posteriormente se transfieren a un segundo tanque, de coagulación. Allí se termina su preacondicionamiento, añadiéndoles floculantes en línea. Una vez así preacondicionados, se decantan y se filtran para generar lodos líquidos. Posteriormente, dichos lodos se someten a una digestión y luego se acondicionan, antes de ser sometidos a una deshidratación mecánica.

La inyección de CO₂ se realiza en la canalización que transporta los efluentes de la fábrica hacia el tanque de tratamiento antiespumante. En el seno de dicha canalización, de 200 mm de diámetro, el efluente circula a una presión de 2,5 bares, a un caudal de 400 m³/h y su pH está comprendido entre 7,2 y 7,8. El orificio en dicha canalización, para la inyección de CO₂, se realiza 25 m antes del tanque. El CO₂ se inyecta en forma gaseosa a una presión de 4 bares. La cantidad de CO₂ inyectada es de 30 kg/h.

Dicha inyección de CO₂ se determina mediante una medición del pH del efluente a la salida del tanque de tratamiento antiespumante; pH que se estabiliza en torno al valor de 6,9.

En estas condiciones se pudo reducir, gracias a la intervención del CO₂, la cantidad de agentes antiespumantes necesaria en aproximadamente un 30% (en peso).

Del mismo modo:

- la cantidad de coagulantes (poliacrilatos de aluminio) que interviene en la entrada del tanque de coagulación, después del tanque del tratamiento antiespumante, se pudo reducir de 100 l/h a 50 l/h;
- la cantidad de floculantes (polímeros orgánicos de síntesis catiónicos) que interviene, en línea, después del tanque de coagulación, también se pudo reducir en aproximadamente un 30% (en peso).

Tras la inyección de floculantes, el pH del efluente se estabilizó en 7.

El experto en la materia habrá entendido la importancia de los ahorros que se pueden efectuar gracias a la realización del perfeccionamiento de la invención.

Por otra parte, cabe señalar que, posteriormente, se observó, a nivel de los lodos, un aumento del rendimiento de las prensas de fricción (“*tassters*”).

REIVINDICACIONES

1. Utilización de anhídrido carbónico (CO_2) en un procedimiento de tratamiento de efluentes acuosos más o menos concentrados, como las aguas de proceso, las aguas residuales, industriales o urbanas, las aguas de río y los lodos, principalmente procedentes de dichas aguas residuales, comprendiendo dicho procedimiento:

- al menos la adición de reactivos químicos de coagulación y/o floculación y, dado el caso, agentes antiespumantes,

- al menos una etapa de separación física de una fase líquida y de una fase sólida dispersa en el seno de dicha fase líquida,

para potenciar la acción de los agentes químicos de coagulación y/o floculación y de los agentes antiespumantes, inyectándose el anhídrido carbónico (CO_2) en dichos efluentes acuosos en cantidad suficiente para conferirles un pH inferior a 7,8.

2. Utilización según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la inyección de anhídrido carbónico (CO_2) se realiza antes de la adición de reactivos químicos de coagulación y/o floculación, y/o de los agentes antiespumantes.

3. Utilización según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la inyección de anhídrido carbónico se realiza al mismo tiempo que la adición de los reactivos químicos de coagulación y/o floculación, y/o de los agentes antiespumantes.

4. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la inyección de anhídrido carbónico se realiza después de una etapa de neutralización.

5. Utilización según la reivindicación 4, **caracterizada** porque la neutralización se realiza por intervención de un ácido.

6. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque dicho CO_2 se inyecta en forma líquida o gaseosa.

7. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque dicho CO_2 se inyecta a través de al menos un orificio.

8. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque dicho CO_2 se inyecta en una cantidad que permite reducir el pH del efluente tratado a un valor comprendido entre 6,4 y 7,5 y preferentemente entre 6,6 y 7,3.

9. Utilización según la reivindicación 1, **caracterizada** porque, durante el tratamiento de las suspensiones diluidas, dicho CO_2 se inyecta antes de que intervengan agentes químicos de floculación y/o coagulación como las sales minerales y/o los polímeros orgánicos de síntesis.

