

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 971**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/66** (2013.01)

**C02F 1/76** (2013.01)

**C02F 101/18** (2006.01)

**C02F 101/20** (2006.01)

**C02F 103/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2018 PCT/IB2018/060006**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2019 WO19116297**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2018 E 18834037 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2024 EP 3724134**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales**

30 Prioridad:

**14.12.2017 WO PCT/IB2017/057927**

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

**05.12.2024**

73 Titular/es:

**ARCELORMITTAL (100.0%)  
24-26, Boulevard d'Avranches  
1160 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:

**GOMEZ LEIVA, PATRICIA;  
MENENDEZ DELMIRO, VANESA y  
PADILLA VIVAS, BEATRIZ**

74 Agente/Representante:

**PONTI & PARTNERS, S.L.P.**

**ES 2 991 971 T3**

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales

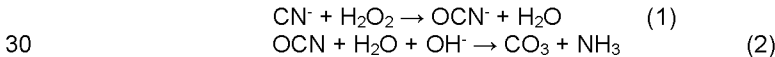
5 [0001] La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales que comprende un compuesto de cianuro y un compuesto metálico.

[0002] En una planta de acero se emiten muchos gases que contienen polvo. Estos gases deben depurarse y los tratamientos de depuración generalmente utilizan agua y, por lo tanto, generan aguas residuales que deben verterse. Estas aguas residuales contienen los contaminantes presentes en los polvos de gas; pueden contener, en particular, cianuros, amonio, fluoruros y metales que son perjudiciales para la salud y el medio ambiente.

[0003] Los cianuros son compuestos muy tóxicos que son perjudiciales para el medio ambiente, necesitan ser transformados en un componente no tóxico antes de que el agua pueda ser vertida y/o reciclada. Estos cianuros están presentes en diferentes formas: pueden ser compuestos de cianuros simples que consisten en un anión poliatómico de cianuro y metales alcalinotérreos (NaCN, KCN...), pero también pueden ser cianuros disociables en ácidos débiles (WAD) que son cianuros metálicos complejos (Zn(CN)<sup>-2</sup><sub>4</sub>, Cd(CN)<sup>-1</sup><sub>3</sub>, Cd(CN)<sup>-2</sup><sub>4</sub>...) que tienen tendencia a descomponerse en cianuro libre y un metal de transición cuando se exponen a un entorno de ácido débil (pH 4,5-6). El cianuro libre es la forma de cianuro que está biodisponible y es conocida por su efecto tóxico sobre los organismos. Además de los cianuros, pueden estar presentes algunos tiocianatos (SCN), que no son especies de cianuro, pero para los que un tratamiento eficiente puede ser de interés en algunos casos.

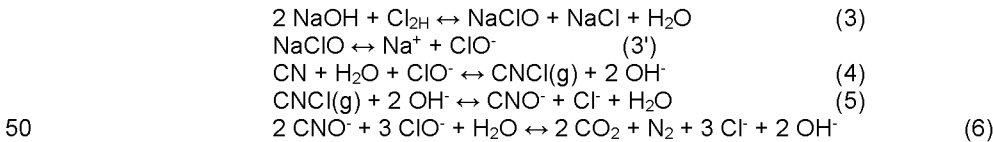
[0004] A modo de ejemplo, los límites de eliminación previstos pueden ser 0,4 mg/l de cianuros, 2 mg/l de zinc, 5 mg/l de hierro, 0,5 mg/l de plomo y 30 mg/l de nitrógeno amoniacal.

[0005] Un procedimiento conocido utiliza peróxido de hidrógeno como agente de oxidación para convertir cianuros (CN) en cianatos (OCN) (1), que a continuación pueden hidrolizarse rápidamente en carbonato y amoniacal (2):



[0006] Tal como se divulga en varios documentos (US 3.970.554, US 4.416.786, US 5.246.598), este procedimiento requiere el uso de catalizadores, tales como catalizadores a base de cobre o plata, que además deben eliminarse. Además, este procedimiento permite la eliminación de cianuros WAD, pero no de todos los cianuros presentes en las aguas residuales.

[0007] Otro procedimiento conocido es la cloración alcalina, tal como se ilustra en el documento GB 759 109. Este procedimiento utiliza hipoclorito y se lleva a cabo en dos etapas. Los cianuros (CN) se oxidan primero a cianato (OCN<sup>-</sup>) y a continuación a dióxido de carbono y nitrógeno. El hipoclorito (ClO<sup>-</sup>) se produce al poner en contacto el cloro (Cl<sub>2</sub>) con hidróxido de sodio (NaOH) (ecuación 3 y 3'). La reacción es reversible y queda algo de cloro libre en solución. En la transformación del cianuro, el hipoclorito (ClO<sup>-</sup>) reacciona con el cianuro (CN<sup>-</sup>) para formar cloruro de cianógeno (CNCl) (ecuación 4). El cloruro de cianógeno (CNCl) reacciona con el hidróxido disponible (OH<sup>-</sup>) para formar cianato (CNO<sup>-</sup>) (ecuación 5). A continuación, el cianato (CNO<sup>-</sup>) se convierte en dióxido de carbono y nitrógeno, que son más inocuos (ecuación 6).



El cloruro de cianógeno (CNCl (g)) es un compuesto altamente tóxico; debe degradarse rápidamente para evitar su liberación a la atmósfera. La primer etapa, de la ecuación 3 a la 5, se realiza en un primer reactor en el que el pH se mantiene entre 10 y 12 para optimizar la conversión de cianuro a cianato y convertir CNCl inmediatamente a cianato, evitando su liberación de la solución. Este alto pH permite también la oxidación de compuestos metálicos. Dura generalmente entre 40 y 60 minutos, hasta 12 horas cuando están presentes ciertos complejos de cianuro metálico. La segunda etapa se realiza en un segundo reactor en el que el pH se reduce a 7,5 - 8,5. Nunca debe caer por debajo de pH 7, ya que se puede generar cianuro de hidrógeno altamente tóxico si la reacción de la primera etapa no se completa. Esta segunda etapa requiere un tiempo de reacción de entre 30 y 60 minutos a pH 7,5 - 8,5. La cal (Ca(OH)<sub>2</sub>) se utiliza normalmente para llevar el hidróxido (OH<sup>-</sup>) y mantener el pH dentro del intervalo requerido. Este procedimiento requiere el uso de varios tanques para realizar las diferentes etapas a diferentes pH. Además, este procedimiento requiere un gran consumo de reactivo, a saber, hipoclorito de sodio (NaClO) y cal (Ca(OH)<sub>2</sub>).

[0008] Se describen más ejemplos en RU 2517507 C2, US 2003/069462 A1 y US 2005/070752 A1.

[0009] Existe, en efecto, la necesidad de un procedimiento de tratamiento mejorado de aguas residuales que contienen

compuestos de cianuro y compuestos metálicos que sea capaz de transformar todo tipo de compuestos de cianuro en compuestos no tóxicos con una mejor eficiencia, en particular en términos de consumo de reactivos y tiempo de tratamiento. En una realización preferida, dicho procedimiento también podría tratar los compuestos de tiocianato para reducir su contenido.

5 [0010] Este problema se resuelve mediante un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales según la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas de la invención se definen en las reivindicaciones dependientes.

10 [0011] Estas condiciones operativas específicas permiten la oxidación en una sola etapa y, por tanto, en un solo equipo, de las diversas especies de cianuro y de los compuestos metálicos presentes en las aguas residuales.

[0012] El procedimiento de la invención puede comprender también las siguientes características opcionales consideradas por separado o según todas las combinaciones técnicas posibles:

- 15 - la solución de cloro es una solución de hipoclorito de sodio,
- el agente alcalino es cal,
- el pH de la mezcla se mantiene entre 8,9 y 9,1,
- el potencial de oxidación-reducción de la mezcla se mantiene entre 350 y 400 mV,
- el potencial de oxidación-reducción de la mezcla se mantiene entre 150 y 200 mV,
- 20 - el potencial de oxidación-reducción de la mezcla se mantiene entre 180 y 230 mV,
- después de la etapa de oxidación, la mezcla se somete adicionalmente a una etapa de aclarado en la que se separa entre agua aclarada y lodo,
- el agua limpia comprende menos de 0,4 mg/l de cianuros, menos de 2 mg/l de zinc, menos de 5 mg/l de hierro, menos de 0,5 mg/l de plomo y menos de 30 mg/l de nitrógeno amoniacal.
- 25 - la cantidad de solución de cloro utilizada para tratar 1 m<sup>3</sup> de aguas residuales es inferior o igual a 6 litros,
- la cantidad de agente alcalino utilizada para tratar 1 m<sup>3</sup> de aguas residuales es inferior o igual a 10 litros.

[0013] La invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción que se indica a continuación, proporcionada con referencia a las siguientes figuras adjuntas:

30 - La Figura 1 ilustra una realización de un dispositivo para realizar un procedimiento de tratamiento según la invención.

[0014] En la Figura 1 se ilustra un dispositivo 1 para llevar a cabo un procedimiento según la invención. Las aguas residuales AR que contienen un compuesto de cianuro y un compuesto metálico se envían a un tanque 2 equipado con un mezclador 3. También se inyectan en el tanque una solución de cloro SC y al menos un agente alcalino AA y se mezclan junto con las aguas residuales AR para formar una mezcla 4.

35 [0015] La solución de cloro SC puede ser hipoclorito de sodio (NaClO) o hipoclorito de calcio (CaClO). La solución de cloro se añade en una cantidad tal que se mantenga el potencial de oxidación-reducción (POR) de la solución entre 150 mV y 400 mV. Se puede realizar una adición regular de SC durante el tratamiento de modo que el POR permanezca en el intervalo dado. El potencial de oxidación-reducción de una solución es una medida de la tendencia de la solución a ganar o perder electrones cuando está sujeta a cambios por la introducción de una nueva especie. Una solución con un potencial de reducción más alto (más positivo) que la nueva especie tendrá una tendencia a ganar electrones de la nueva especie (es decir, a reducirse oxidando la nueva especie) y una solución con un potencial de reducción más bajo (más negativo) tendrá una tendencia a perder electrones con la nueva especie (es decir, a oxidarse reduciendo la nueva especie). Así como la transferencia de iones de hidrógeno entre especies químicas determina el pH de una solución acuosa, la transferencia de electrones entre especies químicas determina el potencial de reducción de una solución acuosa. Al igual que el pH, el potencial de reducción representa la fuerza con la que se transfieren electrones hacia o desde las especies en solución. En una realización preferida, el POR está comprendido entre 150 mV y 250 mV y, en una realización más preferida, entre 180 y 200 mV. En otra realización, el POR está comprendido entre 350 y 400 mV. Este último intervalo específico de POR permite la eliminación del nitrógeno amónico (N-NH<sub>3</sub>) de la mezcla. El nitrógeno amónico (N-NH<sub>3</sub>) es un compuesto que, si está presente en cantidades demasiado altas, puede alterar el equilibrio de los ecosistemas; dependiendo de su cantidad inicial dentro de las aguas residuales, puede ser necesario reducir su contenido. El POR puede medirse continuamente mediante un primer sensor 11 que es preferiblemente un sensor POR de oro, que tiene la especificidad de evitar la interferencia con compuestos de cianuro.

55 [0016] El agente alcalino AA es, por ejemplo, lechada de cal (Ca(OH)<sub>2</sub>), que es una suspensión de cal en agua, o hidróxido de sodio (NaOH). El agente alcalino AA se añade en una cantidad tal que se mantenga el pH entre 8,5 y 9,5, más preferiblemente el pH está comprendido entre 8,9 y 9,1. Se puede realizar una adición regular de AA durante el tratamiento de modo que el POR se mantenga en el intervalo dado. El pH se puede medir de forma continua mediante un segundo sensor 12 que puede ser un sensor de pH comercial estándar.

60 [0017] Las aguas residuales AR que contienen un compuesto de cianuro y un compuesto metálico pueden ser aguas residuales procedentes de una planta de fabricación de acero, tales como aguas residuales procedentes de la depuración de gases de escape de altos hornos. Según la invención, antes del tratamiento las aguas residuales contienen entre 1,5 ppm y 15 ppm en peso de cianuros, incluyendo entre 1 y 10 ppm en peso de WAD, entre 0,8 y 3 ppm en peso de cinc, hasta 8 ppm en peso de hierro, entre 0,05 y 0,5 ppm en peso de plomo.

[0018] El procedimiento puede llevarse a cabo ya sea tratando una cantidad determinada de aguas residuales una tras otra o teniendo un flujo continuo de entrada de aguas residuales y un flujo continuo de salida de aguas residuales tratadas. En ambos casos, el agente alcalino AA y la solución de cloro SC deben añadirse a la mezcla 4 en las cantidades requeridas para alcanzar las condiciones de pH y POR mencionadas anteriormente.

[0019] Después del tratamiento, la mezcla se somete a una etapa de aclarado para eliminar las partículas sólidas. Para ello, las aguas residuales tratadas pueden enviarse a un decantador (no representado) donde se añade un floculante, tal como TeCol de la empresa TRIENXIS, para mejorar la precipitación de las partículas coloidales presentes en el agua, tales como los compuestos metálicos, y de las partículas sólidas en suspensión. El objetivo es recuperar agua limpia. El lodo que contiene las partículas sólidas es un subproducto de dicho proceso de aclarado.

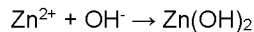
Resultados

[0020] Las aguas residuales procedentes de la depuración de gases de alto horno han sido sometidas a un procedimiento de tratamiento según la técnica anterior (Procedimiento 1), a un procedimiento según una primera realización de la invención (Procedimiento 2) y a una segunda realización de la invención (Procedimiento 3). Las aguas residuales contenían inicialmente entre 1,5 ppm y 15 ppm en peso de cianuros, entre ellos entre 1 y 10 ppm en peso de WAD, entre 0,8 y 3 ppm en peso de cinc, hasta 8 ppm en peso de hierro, entre 0,05 y 0,5 ppm en peso de plomo. Los resultados se presentan en la tabla 1.

[0021] Se han medido los siguientes contenidos en el agua tratada final:

- Contenido de WAD, mediante espectrofotometría (según norma EN ISO 14403)
- Contenido total de cianuro, mediante espectrofotometría (según norma EN ISO 14403:2002)
- Contenido de SCN, mediante espectrofotometría (procedimiento estándar 4500-CN-M)
- Contenido de N-NH3, mediante potenciometría (procedimiento estándar 4500-NH3-D)
- Contenido de Zn, Pb, Fe mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) (norma EN ISO 11885:2010)

[0022] En el procedimiento 1, las aguas residuales se mezclan en un primer tanque de oxidación con una solución de lechada de cal y NaClO, de manera que se alcance un pH de alrededor de 10,5. El POR se midió y se encontraba entre 325 y 400 mV. En este tanque, se producen las reacciones 3 a 5 mencionadas anteriormente, así como la oxidación de compuestos metálicos, por ejemplo, de acuerdo con la siguiente reacción para el zinc:



[0023] A continuación, se añade ácido clorhídrico (HCl) para disminuir el pH hasta 7,5 para realizar la segunda etapa de oxidación (reacción 6 mencionada anteriormente) dentro de un segundo tanque de oxidación, en el que se mezcla NaClO con la solución. Se midió el POR y estaba entre 600 y 800 mV. A continuación, el agua tratada se envía a un tanque de floculación donde se mezcla con un floculante (TeCol de la empresa TRIENXIS) antes de enviarse a un tanque de aclarado donde las partículas sólidas se separan de los lodos.

[0024] En el procedimiento 2, las aguas residuales se envían a un tanque donde se mezclan con NaClO y lechada de cal. El pH se mantuvo en 9 mediante la adición de la cantidad adecuada de lechada de cal y el POR a 150 mV mediante la adición de la cantidad adecuada de NaClO. El agua tratada se envía a continuación a un tanque de floculación donde se mezcla con un floculante (TeCol de TRIENXIS Company) antes de enviarse a un tanque de aclarado donde las partículas sólidas se separan del agua.

[0025] En el procedimiento 3, se realizan las mismas etapas que en el procedimiento 2 con el mismo pH pero el POR se mantuvo a 350 mV mediante la adición adecuada de NaClO.

**Tabla 1**

	Procedimiento 1	Procedimiento 2	Procedimiento 3
pH	1ª etapa de oxidación: 10,5	-	-
	2ª etapa de oxidación: 7,5	9	9
POR	1ª etapa de oxidación: 325 - 400 mV	-	-
	2ª etapa de oxidación: 600 - 800 mV	150	350
NaClO	10 L/m <sup>3</sup>	0,5 L/m <sup>3</sup>	4- 6 L/m <sup>3</sup>

## ES 2 991 971 T3

Lechada de cal al 10 % de Ca(OH) <sub>2</sub>	50 L/m <sup>3</sup>	5 L/m <sup>3</sup>	5 L/m <sup>3</sup>
% en peso de CN WAD	< 0,2 ppm	< 0,05 ppm	< 0,05 ppm
% en peso de CN total	< 0,2 ppm	< 0,05 ppm	< 0,05 ppm
% en peso de SCN	< 1 ppm	6 ppm	0,2 - 1 ppm
% en peso de Zn	< 0,07 ppm	< 0,05 ppm	0,06 ppm
% en peso de Fe	< 0,07 ppm	0,2 ppm	0,05 ppm
% en peso de Pb	< 0,05 ppm	0,05 ppm	< 0,05 ppm
% en peso de N-NH <sub>3</sub>	< 1 ppm	?	8 - 10 ppm
Lodo generado	0,05 m <sup>3</sup> de lodo/m <sup>3</sup> de agua tratada	< 0,002 m <sup>3</sup> de lodo / m <sup>3</sup> de agua tratada	< 0,002 m <sup>3</sup> de lodo / m <sup>3</sup> de agua tratada
Tiempo de tratamiento	2h15: 1 hora de tiempo de residencia para la primera etapa de oxidación + 1 hora de tiempo de residencia para la segunda etapa de oxidación + 15 minutos para la acidificación entre ambas etapas	1 hora de tiempo de residencia	1 hora de tiempo de residencia

[0026] Tal como se puede observar en la tabla 1, el procedimiento según la invención permite reducir el consumo de reactivos utilizados, en el presente caso NaClO y lechada de cal, a la vez que permite una eliminación eficaz de los contaminantes. Además, el procedimiento según la invención permite reducir la generación de lodos, lodos que deben reciclarse posteriormente o depositarse en vertederos. La realización de la invención según el procedimiento 3 permite el tratamiento del nitrógeno amónico. El tiempo de tratamiento también se acorta con un procedimiento de tratamiento según la invención.

[0027] En una segunda fase de ensayos, un flujo continuo de agua de alrededor de 1,5 - 5 m<sup>3</sup>/hora de aguas residuales de alto horno se envió a un tanque de reacción donde se mezcló con lechada de cal y cloro. Se eligieron cantidades de ambos reactivos de manera que se alcanzara el POR y el pH como se indica en la tabla 2. El agua tratada se envió a continuación a un tanque de floculación donde se mezcló con un floculante (TeCol de la compañía TRIENXIS) antes de enviarse a un tanque de aclarado donde las partículas sólidas se separan del agua. Los resultados de esos ensayos se ilustran en la tabla 2. Como se utilizan aguas residuales industriales, su composición de un ensayo a otro varía, lo que puede explicar algunas variaciones en los resultados obtenidos.

**Tabla 2**

nº de ensayos	1	2	3	4	5
pH	9	9	9	9	9
POR (mV)	350	230	200	180	150
NaClO (L/m <sup>3</sup> )	4 - 6	1,1	1,2	0,7	0,5
Lechada de cal al 10% de Ca(OH) <sub>2</sub> (L/m <sup>3</sup> )	5	9,9	13,2	10,5	7,3
% en peso de CN WAD (ppm)	<0,05	0,08	<0,05	0,09	0,8
% en peso de CN total (ppm)	<0,05	0,2	0,07	0,36	1,6
% en peso de SCN (ppm)	0,2 - 1	1,15	0,15	1,1	1,6
% en peso de Zn (ppm)	0,06	0,07	0,05	0,08	0,05
% en peso de Fe (ppm)	0,05	3,1	1,7	1,9	2,6
% en peso de Pb (ppm)	< 0,05	0,02	0,02	0,01	0,02
Lodo generado/m <sup>3</sup> de agua tratada	<2	0,09	0,31	0,11	0,05

Tal como se puede ver en la tabla 2, utilizando un procedimiento según la invención es posible tratar aguas residuales limitando el consumo de reactivos así como la generación de lodos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales procedentes de la depuración de gases de altos hornos y que contienen inicialmente:
- entre 1,5 ppm y 15 ppm en peso de cianuros, incluyendo entre 1 y 10 ppm en peso de cianuros disociables en ácidos débiles,
  - entre 0,8 y 3 ppm en peso de cinc,
  - hasta 8 ppm en peso de hierro y
  - entre 0,05 y 0,5 ppm en peso de plomo,
- en el que dichas aguas residuales se someten a una única etapa de oxidación durante la cual los compuestos de cianuros se convierten en dióxido de carbono y nitrógeno, comprendiendo esta etapa de oxidación la mezcla de las aguas residuales con una solución de cloro y un agente alcalino de manera que se obtenga una mezcla, añadiéndose el agente alcalino en una cantidad tal que se mantenga el pH de dicha mezcla entre 8,8 y 9,5 y añadiéndose la solución de cloro en una cantidad tal que se mantenga el potencial de oxidación-reducción de la mezcla entre 150 y 450 mV.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la solución de cloro es una solución de hipoclorito de sodio.
3. Procedimiento, según la reivindicación 1 o 2, en el que el agente alcalino es cal.
4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el pH de la mezcla se mantiene entre 8,9 y 9,1.
5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el potencial de oxidación-reducción de la mezcla se mantiene entre 350 mV y 400 mV.
6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el potencial de oxidación-reducción de la mezcla se mantiene entre 180 mV y 230 mV.
7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que, después de la etapa de oxidación, la mezcla se somete además a una etapa de aclarado en la que se separa entre agua aclarada y lodo.

Figura 1

