

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 439**

51 Int. Cl.:

C01B 39/00 (2006.01)

C01B 33/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2016 PCT/CN2016/000592**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.05.2017 WO17071115**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2016 E 16858566 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2024 EP 3369714**

54 Título: **Método de tratamiento de agua residual que contiene silicio y método de utilización de agua residual que contiene silicio, y método de fabricación de tamiz molecular**

30 Prioridad:

30.10.2015 CN 201510725653

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

05.11.2024

73 Titular/es:

**CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (50.0%)
22 Chaoyangmen North Street Chaoyang District
Beijing 100728, CN y
RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING, SINOPEC (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LIU, ZHONGQING;
LUO, YIBIN;
ZHOU, LINA y
SHU, XINGTIAN**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 985 439 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

Método de tratamiento de agua residual que contiene silicio y método de utilización de agua residual que contiene silicio, y método de fabricación de tamiz molecular

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a al campo de tratamiento de agua residual, en particular a un tratamiento de agua residual producida a partir de la preparación de un tamiz molecular. Específicamente, la presente invención se refiere a un método para tratar el agua residual que contiene silicio producida a partir de la preparación de un tamiz molecular y a un método de utilización integral. La presente invención se refiere además a un método para preparar un tamiz molecular, y la presente invención también se refiere a un sistema de preparación de un tamiz molecular.

10

Antecedentes de la tecnología

15

Los tamices moleculares se usan ampliamente como materiales catalíticos, materiales de adsorción y separación y materiales de intercambio iónico por sus características estructurales de alta área de superficie específica, buena estabilidad térmica, buena estabilidad en agua y tamaño de poro uniforme, y en el campo de los tamices moleculares de la industria petroquímica encuentran usos amplios. En general, es necesario lavar los productos de cristalización para eliminar las sales de silicato/aluminosilicato que quedan en las superficies internas y externas de los mismos después de completarse el procedimiento de cristalización. De este modo se produce agua residual que contiene silicio. Además, en general, los tamices moleculares sintetizados artificialmente deben convertirse en tamices moleculares iónicos de metales multivalentes o hidrógeno a través de un intercambio iónico, de modo que pueden usarse como componentes activos de un catalizador ácido. También puede producirse agua residual que contiene sal, materiales de silicio/silicio-aluminio. Tal agua residual no puede descargarse directamente debido a la alta cantidad de materias suspendidas.

20

25

Se adopta el siguiente procedimiento por Jiang Feihua (Study on Silicon-Containing Wastewater Recycling Process of NaY Molecular Sieve, Guangzhou Chemical Industry, 41(21):131-132, 2013) para tratar el agua residual producida a partir de la preparación de tamiz molecular NaY:

30

en primer lugar se someten el líquido madre de cristalización y el filtrado primario que tienen un alto contenido de SiO_2 y Na_2O a una separación por sedimentación; luego se neutraliza el sobrenadante con sulfato de aluminio para formar un coloide, es decir, coloide de aluminosílice que se usa para sinterizar el tamiz molecular NaY. Al mismo tiempo, se suministra el licor concentrado inferior producido a partir de la sedimentación a la fase secundaria de un filtro de cinta para la filtración con el fin de recuperar adicionalmente el tamiz molecular;

35

el filtrado secundario que tienen un contenido de SiO_2 relativamente bajo no puede reciclarse directamente para la preparación de coloides de aluminosílice debido a la baja concentración de SiO_2 . Por tanto, se usa un tanque de sedimentación para una sedimentación en cascada. Cuando las materias suspendidas se reducen hasta un nivel determinado, se recicla el sobrenadante al tanque de cristalización como agua para la terminación de la cristalización, el enfriamiento y la reducción de la alcalinidad en el tanque de cristalización en lugar de agua química nueva. El líquido espeso de la parte inferior del tanque de sedimentación junto con el líquido espeso de la parte inferior del tanque para la sedimentación del filtrado primario se suministran a la fase secundaria de un filtro de cinta y se reciclan para lograr el reciclaje del filtrado de SiO_2 que tiene una baja concentración.

40

45

Aunque el método ahorra agua química y disminuye la descarga de agua residual con una utilización mejorada del silicio en cierta medida, el método no recupera el silicio en el filtrado secundario. Pero el filtrado secundario se usa como agua para la terminación de la cristalización, el enfriamiento y la reducción de la alcalinidad en el tanque de cristalización después de la sedimentación y la separación de las materias suspendidas, ya que sigue dando como resultado un desperdicio del recurso de silicio.

50

Para la recuperación del silicio en el agua residual que contiene SiO_2 procedente de la preparación de tamices moleculares, los métodos existentes emplean habitualmente una neutralización de aluminio para dar un coloide junto con el uso de un floculante para facilitar la filtración.

55

Por ejemplo, el documento CN103359848A divulga un método para el tratamiento de agua residual de lavado que contiene silicio procedente de la preparación de un tamiz molecular de Na, que comprende las siguientes etapas:

60

(1) se neutraliza el agua residual de lavado que contiene sílice del tamiz molecular de Na con una disolución de sal de aluminio acidificada hasta que el pH es 6-10 y se forma un gel de alúmina-sílice;

(2) se añade un floculante o un floculante y un adyuvante de filtración al gel anterior para la floculación y la sedimentación;

65

(3) se filtra y se lava el gel obtenido en la etapa (2). Se recicla el residuo de filtración mientras que el filtrado se

descarga directamente.

En otro ejemplo, el documento CN1453220A divulga un método de reciclaje del agua de lavado de un tamiz molecular Y. El método comprende las siguientes etapas:

(1) se añade poliacrilamida catiónica o poliacrilamida aniónica en una cantidad de 5-20 ppm, preferiblemente de 8-15 ppm, al agua de lavado para el intercambio de tamiz molecular y se agita durante al menos 2 minutos; luego se añade el $AlCl_3$ polimerizado en una cantidad de 1-10 ppm, preferiblemente de 2-8 ppm. Se mantiene la agitación hasta que se forman un líquido transparente y un precipitado sólido;

(2) se usa un filtro de profundidad u otros filtros habituales en la técnica para separar el líquido transparente y el precipitado sólido anteriores. Se rellena el filtro de profundidad seleccionado con escoria y/o arena de cuarzo que tienen un tamaño de partícula de 0,7-2,0 mm, preferiblemente de 0,8-1,5 mm, y una altura de lecho de 300-1000 mm, preferiblemente de 400-900 mm, como cargas. Puede obtenerse un líquido transparente que tiene una turbidez de 10-20 después de filtrar el líquido transparente y el precipitado sólido procedentes de la etapa (1) mediante un filtro de profundidad;

(3) se hace pasar el líquido transparente procedente de la etapa (2) a través de una columna de intercambio catiónico rellena con una resina de intercambio catiónico. El Na^+ en el líquido transparente se intercambia con el H^+ en la resina intercambio iónico de modo que se reduce el contenido de Na^+ en el líquido transparente hasta el 0,1-0,6 % en peso;

(4) se formula el líquido transparente procedente de la etapa (3) en una disolución de intercambio de tamiz molecular para su reciclaje.

Sin embargo, como en el método anterior es obligatorio un floculante para la recuperación del elemento de silicio en el agua residual de lavado que contiene silicio, el silicio recuperado también contiene el floculante. Por tanto, el silicio reciclado puede tener un efecto adverso sobre la calidad del tamiz molecular cuando se reutiliza en la preparación del tamiz molecular. Además, el funcionamiento práctico muestra que la tasa de recuperación de silicio en el método anterior sigue necesitando una mejora adicional. Además, los métodos anteriores sólo logran una reutilización parcial del agua residual de lavado que contiene silicio, y sigue produciéndose una determinada cantidad de efluente.

El documento CN 104 030 499 A se refiere a un método de tratamiento para un licor madre de síntesis de tamiz molecular especial, en el que el líquido madre de síntesis de tamiz molecular especial es un líquido madre que contiene un silicato y un agente de plantilla de base de álcali cuaternario, y el tamiz molecular especial se sintetiza en un líquido madre con un material cerámico tubular que tiene un diámetro de poro de 0,1-1,2 μm . El documento CN 104 370 293 A se refiere a un método de intercambio iónico de tamiz molecular, que comprende una etapa de electrodiálisis con membrana bipolar, que comprende realizar electrodiálisis con membrana bipolar en una disolución acuosa que contiene iones para obtener una disolución de ácido; y una etapa de intercambio iónico que comprende: poner en contacto la disolución de ácido, realizar intercambio iónico para obtener una suspensión del tamiz molecular sometido a intercambio iónico; y una etapa de separación sólido-líquido que comprende: realizar separación sólido-líquido en la suspensión del tamiz molecular sometido a intercambio iónico para obtener una fase sólida y una fase líquida, y después ajustar el pH de la fase líquida a 8 o más, realizándose la separación sólido-líquido para obtener un líquido de tratamiento; se hace circular el líquido de tratamiento a la etapa de electrodiálisis con membrana bipolar y se reemplaza la membrana bipolar por una disolución acuosa que contiene al menos una parte de los iones. El documento US 4 310 496 A se refiere a un procedimiento para la conversión y utilización de polvo de combustión residual que contiene dióxido de silicio procedente de la producción de metal de silicio y aleaciones de silicio para dar tamices moleculares zeolíticos cristalinos de tipo A. El documento US 2008/253959 A1 se refiere a un procedimiento para sintetizar tamices moleculares cristalinos. El documento US 4 222 995 A se refiere a un procedimiento para la producción de aluminosilicatos de álcali, particularmente un polvo de tamiz molecular zeolítico con un diámetro de partícula promedio inferior a 10 μm y que tiene la porción de partículas superiores a 45 μm de diámetro por debajo del 1 % en peso, mediante la cristalización hidrotérmica de una mezcla de aluminato-silicato (es decir, una mezcla de aluminato de metal alcalino-silicato de metal alcalino), en el que el producto de cristalización se separa del licor madre y se seca, refiriéndose también a los aluminosilicatos de álcali producidos mediante el procedimiento y a su uso.

Sumario de la invención

El objeto de la presente invención es superar las deficiencias de la recuperación y el reciclaje existentes del agua residual procedente de la preparación de un tamiz molecular, y proporcionar un método de tratamiento para agua residual que contiene silicio. Mediante el método de tratamiento, pueden conseguirse una mayor tasa de recuperación de silicio y una mayor tasa de utilización de agua residual en el tratamiento del agua residual producida a partir del procedimiento de preparación de un tamiz molecular, particularmente el agua residual de cristalización, el agua residual de lavado y/o el agua residual de intercambio iónico con un contenido de silicio relativamente alto.

Según el primer aspecto de la presente invención, la invención proporciona un método de tratamiento para agua residual que contiene silicio, en el que el agua residual que contiene silicio procede de la preparación de un tamiz molecular tal como se define en las reivindicaciones, que comprende las siguientes etapas:

5 Etapa (1): se pone en contacto el agua residual que contiene silicio con al menos un ácido o al menos un álcali, de modo que al menos una parte de los elementos de silicio en el agua residual que contiene silicio forman un coloide, y se obtiene una mezcla que contiene un coloide;

10 Etapa (2): se somete la mezcla que contiene un coloide que se obtiene en la etapa (1) a una separación sólido-líquido para producir una fase sólida que contiene silicio y una primera fase líquida;

15 Etapa (3): se regula el valor de pH de la primera fase líquida a 8 o más, y se introducen CO_3^{2-} y/o Ca^{2+} en la primera fase líquida de modo que al menos una parte de los elementos metálicos en la primera fase líquida forman un precipitado;

20 Etapa (4): se somete la mezcla que se obtiene en la etapa (3) a una separación sólido-líquido para producir una fase sólida y una segunda fase líquida;

25 Etapa (5): se somete al menos una parte de la segunda fase líquida a un tratamiento de electrodiálisis para producir un licor ácido, un licor alcalino y/o agua desalada, en el que dicha electrodiálisis es una conexión en serie de una electrodiálisis en la que no se usa membrana bipolar en la pila de membranas y una electrodiálisis con membrana bipolar.

30 Según el segundo aspecto de la invención, la presente invención proporciona un método para la utilización de agua residual que contiene silicio, en el que el agua residual que contiene silicio procede de la preparación de un tamiz molecular. El método comprende el tratamiento del agua residual que contiene silicio mediante el uso del método según el primer aspecto de la presente invención.

35 En lo anterior, la fase sólida que contiene silicio que se obtiene en la etapa (2) se recicla como materia prima para una síntesis de tamiz molecular;

al menos una parte de la segunda fase líquida que se obtiene en la etapa (4) se recicla como agua de lavado para el procedimiento de lavado del tamiz molecular;

40 el licor ácido que se obtiene en la etapa (5) se recicla como líquido de intercambio iónico en el procedimiento de intercambio iónico del tamiz molecular; el licor alcalino que se obtiene en la etapa (5) se recicla como fuente de álcali en la síntesis de tamiz molecular.

45 Preferiblemente, la etapa (5) produce además agua desalada que se recicla como agua de lavado en la síntesis del tamiz molecular y/o el procedimiento de lavado del tamiz molecular.

50 Según el tercer aspecto de la invención, la presente invención proporciona un método para la preparación de un tamiz molecular, que comprende una etapa de síntesis, una etapa de cristalización, una etapa de separación, una etapa de lavado, una etapa de recuperación y reciclaje de agua residual y una etapa de intercambio iónico opcional.

55 En la etapa de síntesis, se ponen en contacto una fuente de silicio y una fuente de álcali así como una fuente de aluminio opcional y una fuente de titanio opcional en agua para la reacción;

en la etapa de cristalización, se cristaliza la mezcla que se obtiene en la etapa de síntesis;

60 en la etapa de separación, se somete la mezcla obtenida a partir de la etapa de cristalización a una separación sólido-líquido para producir una fase sólida y una fase líquida;

en la etapa de lavado, se lava la fase sólida que se obtiene en la etapa de separación con agua para obtener un tamiz molecular y agua residual de lavado;

65 en el procedimiento de intercambio iónico, se pone en contacto el tamiz molecular con un líquido de intercambio iónico para llevar a cabo intercambio iónico y después de eso se lleva a cabo la separación sólido-líquido para producir un tamiz molecular sometido a intercambio iónico y un líquido residual de intercambio iónico;

en la etapa de recuperación y reciclaje de agua residual, se recoge el agua residual y se trata tal como se define adicionalmente en las reivindicaciones. El agua residual es la fase líquida en la etapa de separación, el agua residual de lavado en la etapa de lavado y el líquido residual de intercambio iónico en la etapa de intercambio iónico.

Según un aspecto de la divulgación no abarcado por la redacción de las reivindicaciones, la presente divulgación proporciona un sistema de preparación de tamiz molecular, que comprende una unidad de síntesis, una unidad de

cristalización, una unidad de separación, una unidad de lavado, una unidad de recuperación y reciclaje de agua residual y una unidad de intercambio iónico opcional.

5 La unidad de síntesis se usa para poner en contacto una fuente de silicio y una fuente de álcali así como una fuente de aluminio opcional y una fuente de titanio opcional en agua para la reacción;

la unidad de cristalización se usa para cristalizar la mezcla procedente de la unidad de síntesis;

10 la unidad de separación se usa para llevar a cabo una separación sólido-líquido en la mezcla que se obtiene a partir de la unidad de cristalización para producir una fase líquida y una fase sólida; la fase líquida producida se suministra a la unidad de recuperación y reciclaje de agua residual como agua residual;

15 en la unidad de lavado, la fase sólida que se obtiene a partir de la unidad de separación se lava con un agua de lavado para producir un tamiz molecular y agua residual de lavado; el agua residual de lavado se suministra a la unidad de recuperación y reciclaje de agua residual como agua residual;

20 la unidad de intercambio iónico se usa para poner en contacto el tamiz molecular que se obtiene a partir de la unidad de lavado con el líquido de intercambio iónico para llevar a cabo un intercambio iónico, a partir del cual se obtienen un tamiz molecular sometido a intercambio iónico y un líquido residual de intercambio iónico; el líquido residual de intercambio iónico se suministra a la unidad de recuperación y reciclaje de agua residual;

25 dicha unidad de recuperación y reciclaje de agua residual se usa para tratar agua residual; dicha unidad de recuperación y reciclaje de agua residual incluye una primera unidad de reacción de precipitación, una primera unidad de separación sólido-líquido, una segunda unidad de reacción de precipitación, una segunda unidad de separación sólido-líquido y una unidad de electrodiálisis;

30 la primera unidad de reacción de precipitación se usa para poner en contacto el agua residual con al menos un ácido o al menos un álcali de modo que el silicio en el agua residual forme un coloide; de este modo se obtiene una mezcla que contiene un coloide;

la primera unidad de separación sólido-líquido se usa para llevar a cabo una separación sólido-líquido en la mezcla que contiene un coloide que se obtiene a partir de la primera unidad de reacción de precipitación; de este modo se obtienen una fase sólida que contiene silicio y una primera fase líquida;

35 la segunda unidad de reacción de precipitación se usa para regular el valor de pH de la primera fase líquida a 8 o más e introducir CO_3^{2-} y/o Ca^{2+} en la primera fase líquida de modo que al menos una parte de los elementos metálicos en la primera fase líquida forman un precipitado;

40 la segunda unidad de separación sólido-líquido se usa para llevar a cabo una separación sólido-líquido en la mezcla que se obtiene a partir de la segunda unidad de reacción de precipitación para obtener una fase sólida y una segunda fase líquida;

45 la unidad de electrodiálisis se usa para llevar a cabo un tratamiento de electrodiálisis, preferiblemente un tratamiento de electrodiálisis con membrana bipolar, más preferiblemente un tratamiento de una electrodiálisis habitual y una electrodiálisis con membrana bipolar en serie, en al menos una parte de la segunda fase líquida para producir un licor ácido y/o licor alcalino.

50 Mediante el método de la presente invención, puede conseguirse una mayor tasa de recuperación de silicio en el tratamiento del agua residual que contiene silicio producida a partir del procedimiento de preparación de un tamiz molecular que contiene silicio, particularmente el agua residual que tiene un contenido de silicio relativamente alto (tal como agua residual de lavado y líquido residual de intercambio iónico), incluso sin ninguna dependencia de un floculante. Mientras tanto, el método de la presente invención puede lograr una mayor tasa de utilización de agua residual, y básicamente no se descarga agua residual o se descarga un volumen de agua residual extremadamente bajo. Mientras tanto, los residuos sólidos descargados se encuentran en una cantidad muy baja.

55 **Breve descripción de los dibujos**

60 Los dibujos que se proporcionan para una mayor comprensión de la invención constituyen una parte de la memoria descriptiva. Los dibujos se usan para explicar la presente invención junto con las siguientes realizaciones específicas, pero no constituyen restricciones a la invención.

La figura 1 es una realización del tratamiento de la segunda fase líquida mediante el uso de una electrodiálisis con membrana bipolar de doble cámara.

65 La figura 2 es otra realización del tratamiento de la segunda fase líquida mediante el uso de una electrodiálisis con membrana bipolar de doble cámara.

La figura 3 es una realización del tratamiento de la segunda fase líquida mediante el uso de una electrodiálisis con membrana bipolar de triple cámara.

5 La figura 4 es una realización del tratamiento de la segunda fase líquida mediante el uso de una electrodiálisis habitual-electrodiálisis con membrana bipolar de triple cámara.

La figura 5 se usa para ilustrar un método para la preparación de un tamiz molecular según la presente invención y un sistema de preparación de tamiz molecular según la presente divulgación.

10 La figura 6 es la fotografía de SEM del tamiz molecular de Na preparado mediante el uso de agua nueva y licor alcalino nuevo como grupo de control en el ejemplo 1.

15 La figura 7 es la fotografía de SEM del tamiz molecular de Na preparado mediante el uso del agua desalada, la fuente de silicio recuperada y la fuente de álcali recuperada en el ejemplo 1.

Descripción de los signos de referencia

20 1: capa de intercambio aniónico de la membrana bipolar

2: capa de intercambio catiónico de la membrana bipolar

3: membrana de intercambio catiónico

25 4: electrodo positivo

5: electrodo negativo

30 6: membrana de intercambio aniónico

A: disolución electrolítica acuosa

B: segunda fase líquida

35 C: agua

D: licor ácido

40 E: licor alcalino

F: agua desalada

Realizaciones específicas

45 Según el primer aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona un método de tratamiento para agua residual que contiene silicio, que comprende la etapa (1): se pone en contacto el agua residual que contiene silicio con al menos un ácido o al menos un álcali de modo que al menos una parte de los elementos de silicio en el agua residual que contiene silicio forman un coloide. De este modo se obtiene una mezcla que contiene un coloide.

50 Dicha agua residual que contiene silicio procede de la preparación de un tamiz molecular o, según la divulgación no abarcado por la redacción de las reivindicaciones, un catalizador. Dicho tamiz molecular puede ser diversas clases de tamices moleculares que contienen silicio habituales, tales como un tamiz molecular Y, un tamiz molecular X, un tamiz molecular A, un tamiz molecular MCM, un tamiz molecular ZSM (tal como un tamiz molecular ZHP), un tamiz molecular de mordenita, un tamiz molecular beta y un tamiz molecular de silicalita de titanio. El catalizador puede ser un catalizador de FCC.

El agua residual que contiene silicio puede ser el líquido madre de cristalización, el agua residual de lavado producida en la etapa de lavado, el líquido residual de intercambio iónico producido en el procedimiento de intercambio iónico o una mezcla de dos o más de los anteriores en la preparación de un tamiz molecular o un catalizador. También puede ser el líquido residual de intercambio y/o el líquido residual de lavado en la preparación de un catalizador de FCC. El método de la presente invención es especialmente adecuado para tratar un líquido residual que contiene silicio con un contenido de silicio relativamente alto, por ejemplo, tratar el líquido residual que contiene silicio con un contenido de elemento de silicio de 10 mg/l o más (tal como 10-15000 mg/l), preferiblemente de 50 mg/l o más, y de manera particularmente preferible el líquido residual que contiene silicio con un contenido de elemento de silicio de 100 mg/l o más. El líquido residual que contiene silicio con un contenido de silicio relativamente alto puede ser específicamente un líquido madre de cristalización producido en la cristalización, agua

residual de lavado producida en la etapa de lavado, un líquido residual de intercambio iónico producido en el procedimiento de intercambio iónico o una mezcla de dos o más de los anteriores, y un líquido residual de lavado procedente de la preparación de un catalizador.

5 El ácido y el álcali se usan para precipitar el elemento de silicio en el agua residual que contiene silicio mediante la formación de un coloide. La técnica anterior muestra que el coloide de silicio obtenido mediante el uso de un método convencional es un material difícil de filtrar. En el caso de la filtración usando un filtro de placas y marcos, ocurre fácilmente un fenómeno tal como una filtración penetrante o un bloqueo de la tela de filtro. Por tanto, a menudo se usa un floculante y/o un adyuvante de filtración. Sin embargo, en comparación con el uso de sulfato de aluminio acidificado, $AlCl_3$ y policloruro de aluminio, por un lado, el uso de ácido o álcali en la presente invención puede permitir que el coloide de silicio que se forma presente un mejor rendimiento de filtración de modo que se omite la necesidad del floculante y del adyuvante de filtración. Además, puesto que el producto es principalmente un coloide de silicio, resulta conveniente recuperar y reciclar el producto. Por otro lado, también puede conseguir una mayor tasa de precipitación de silicio, y de este modo logra una mayor tasa de recuperación de silicio.

15 El ácido es preferiblemente un ácido inorgánico. Los ejemplos específicos pueden incluir, pero no se limitan a, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fosfórico. Preferiblemente, el ácido es ácido sulfúrico y/o ácido clorhídrico. El ácido se proporciona en forma de una disolución acuosa, cuya concentración no está particularmente limitada. Puede ser una concentración convencional según la clase específica del ácido, preferiblemente el 0,5-20 % en peso, más preferiblemente el 1-10 % en peso, e incluso más preferiblemente el 2-5 % en peso.

20 El álcali es preferiblemente un álcali inorgánico, más preferiblemente seleccionado de hidróxido alcalino y agua amoniacal, e incluso preferiblemente seleccionado de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y agua amoniacal, y lo más preferiblemente hidróxido de sodio. El álcali se proporciona preferiblemente en forma de una disolución acuosa, cuya concentración no está particularmente limitada. Puede ser una concentración convencional según la clase específica del álcali.

25 Las cantidades específicas del ácido y del álcali pueden seleccionarse según la clase de ácido y álcali y las propiedades del agua residual que contiene silicio para cumplir el requisito de la formación de un coloide por el silicio en el agua residual que contiene silicio. En general, la cantidad del ácido o del álcali mantiene el valor de pH del agua residual que contiene silicio dentro del intervalo de 2-9, preferiblemente dentro del intervalo de 3-9, más preferiblemente dentro del intervalo de 3-6,9. Preferiblemente, se pone en contacto el agua residual que contiene silicio con al menos un ácido, en el que la cantidad de dicho ácido mantiene el valor de pH del agua residual que contiene silicio dentro del intervalo de 4-7,5, preferiblemente dentro del intervalo de 5-6,9. Además, el intervalo específico del valor de pH puede optimizarse adicionalmente según la fuente específica del agua residual que contiene silicio. En una realización, el agua residual que contiene silicio procede de la preparación de un tamiz molecular Y, en el que la cantidad de dicho ácido o álcali mantiene preferiblemente el valor de pH del agua residual que contiene silicio dentro del intervalo de 6,5-7,5. En otra realización, el agua residual que contiene silicio procede de la preparación de un tamiz molecular ZSM, en el que la cantidad de dicho ácido o álcali mantiene preferiblemente el valor de pH del agua residual que contiene silicio dentro del intervalo de 4,5-7. En otra realización, el agua residual que contiene silicio procede de la preparación de un tamiz molecular de silicalita de titanio, en el que la cantidad de dicho ácido o álcali mantiene preferiblemente el valor de pH del agua residual que contiene silicio dentro del intervalo de 6-7.

35 El agua residual que contiene silicio puede ponerse en contacto con al menos un ácido o al menos un álcali a una temperatura de 10-60 °C, preferiblemente de 40-50 °C, con el requisito de que el periodo de contacto sea suficiente como para que la mayor parte del silicio en el agua residual que contiene silicio forme un coloide. Generalmente, el periodo de contacto puede ser de 0,5-8 horas, preferiblemente de 3-5 horas. Para mejorar adicionalmente el rendimiento de filtración y mejorar adicionalmente la tasa de eliminación de silicio, preferiblemente se envejece la mezcla producida a partir del contacto anterior después de completarse el contacto del agua residual que contiene silicio con ácido o álcali. El envejecimiento puede llevarse a cabo a una temperatura de 0-95 °C, preferiblemente de 40-85 °C. El periodo para dicho envejecimiento puede ser de 5-24 horas.

45 El método de tratamiento para el agua residual que contiene silicio según la presente invención comprende la etapa (2): se somete la mezcla que contiene un coloide producida en la etapa (1) a una separación sólido-líquido para producir una fase sólida que contiene silicio y una primera fase líquida.

50 En la etapa (2), puede separarse la mezcla que contiene un coloide producida en la etapa (1) mediante el uso de un método de separación sólido-líquido convencional, tal como filtración, centrifugación o una combinación de dos o más métodos de separación. Preferiblemente, se usa un método de filtración para separar la mezcla que contiene un coloide producida en la etapa (1). En la filtración pueden usarse una variedad de medios de filtración habituales, por ejemplo, uno seleccionado de un material textil, un material poroso, una capa de partículas sólidas y una membrana porosa, o una combinación de dos o más de los anteriores. Dicha membrana porosa puede ser una membrana orgánica, una membrana inorgánica o una combinación de dos o más clases de membranas porosas. Dicha membrana inorgánica puede ser una membrana cerámica y/o una membrana metálica; la membrana orgánica puede ser una membrana de fibras huecas. Preferiblemente, puede usarse un material textil como medio de filtración. La

filtración puede llevarse a cabo en un dispositivo de filtración habitual, tal como un filtro de placas y marcos y un filtro de cinta.

5 Generalmente, el contenido de agua de la fase sólida que contiene silicio que se obtiene en dichas condiciones de separación sólido-líquido es menor del 45 % en peso, por ejemplo, del 30-40 % en peso. La separación sólido-líquido puede llevarse a cabo a temperatura ambiental o también en condiciones de calentamiento. Generalmente, la separación sólido-líquido puede llevarse a cabo a una temperatura de 20-80 °C, preferiblemente a temperatura ambiental (es decir, 15-40 °C). El periodo de la separación sólido-líquido puede seleccionarse según los modos de separación sólido-líquido, sin ninguna limitación específica.

10 La fase sólida que contiene silicio que se obtiene a partir de la separación sólido-líquido de la mezcla que contiene un coloide producida en la etapa (1) puede servir como fuente de silicio para la síntesis de un tamiz molecular que contiene silicio.

15 El método de tratamiento para el agua residual que contiene silicio según la presente invención comprende la etapa (3): se regula el valor de pH de la primera fase líquida a 8 o más; se introduce opcionalmente CO_3^{2-} y/o Ca^{2+} en la primera fase líquida de modo que al menos una parte de los elementos metálicos en la primera fase líquida forman un precipitado;

20 Puede introducirse CO_3^{2-} en la primera fase líquida mediante la adición de un carbonato soluble en agua a la primera fase líquida. "Soluble en agua" significa que la solubilidad en agua es de 1 g o más. Dicho carbonato soluble en agua se selecciona preferiblemente de sales de álcali y sales de amonio de ácido carbónico. Más preferiblemente, el carbonato soluble en agua se selecciona de carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de amonio. Incluso preferiblemente, el carbonato soluble en agua es carbonato de sodio.

25 El objeto de introducir CO_3^{2-} en la primera fase líquida es hacer que los iones de calcio y magnesio en la primera fase líquida formen un precipitado, y de este modo reducir la dureza de la primera fase líquida. La cantidad de introducción de CO_3^{2-} puede seleccionarse según el contenido de elementos metálicos en la primera fase líquida. En general, la cantidad de CO_3^{2-} introducido en la primera fase líquida puede ser de 0,1-20 mmol/l, preferiblemente de 1-15 mmol/l.

30 Cuando la primera fase líquida comprende además elemento de silicio, preferiblemente se introduce Ca^{2+} en la primera fase líquida de modo que el silicio en la primera fase líquida y el calcio formen silicato de calcio que precipita a partir de la primera fase líquida. Generalmente, se introduce Ca^{2+} en la primera fase líquida cuando el contenido de Si en la primera fase líquida es de 50 mg/l o más, preferiblemente de 80-150 mg/l. La cantidad de introducción de Ca^{2+} se determina por el contenido de Si en la primera fase líquida. En general, la cantidad de Ca^{2+} introducido en la primera fase líquida puede ser de 0,1-10 mmol/l, preferiblemente de 1-5 mmol/l.

35 La introducción de Ca^{2+} puede lograrse mediante la adición de uno o más de sulfato de calcio, cloruro de calcio, hidróxido de calcio y óxido de calcio a la primera fase líquida.

40 En la etapa (3), el valor de pH de la primera fase líquida se regula generalmente a 8 o más, más preferiblemente a 9 o más (por ejemplo, a 9-12), incluso preferiblemente a 10,5-11,5, lo que por tanto es beneficioso para la precipitación de iones metálicos en la primera fase líquida. El valor de pH de la primera fase líquida puede regularse mediante la adición de al menos un álcali a la primera fase líquida. El álcali puede seleccionarse de hidróxido alcalino, hidróxido alcalinotérreo y agua amoniacal, preferiblemente de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio y agua amoniacal, más preferiblemente de hidróxido de sodio. El álcali se proporciona preferiblemente en forma de una disolución acuosa, cuya concentración no está particularmente limitada. Puede ser una concentración convencional según la clase específica del álcali.

45 El objeto de la etapa (3) es principalmente reducir el contenido de iones de calcio y magnesio, elemento de silicio y otros iones metálicos que pueden formar precipitados en el agua residual. Un experto en la técnica puede entender que es posible omitir la etapa (3) cuando el contenido de los iones anteriores en el agua residual es bajo o el agua residual está libre de los elementos anteriores.

50 El método de tratamiento para el agua residual que contiene silicio según la presente invención comprende la etapa (4): se obtienen una fase sólida y una segunda fase líquida a partir de la separación sólido-líquido de la mezcla producida a partir de la etapa (3).

55 En la etapa (4), puede usarse un método de separación sólido-líquido convencional para separar la mezcla obtenida en la etapa (3), tal como filtración, centrifugación o una combinación de dos o más de los métodos de separación anteriores. Preferiblemente, la mezcla obtenida en la etapa (3) se separa mediante un método de filtración. En la filtración pueden usarse una variedad de medios de filtración habituales, por ejemplo, uno seleccionado de un material textil, un material poroso, una capa de partículas sólidas y una membrana porosa, o una combinación de dos o más de los anteriores. Dicha membrana porosa puede ser una membrana orgánica, una membrana inorgánica o una combinación de las dos anteriores. Dicha membrana inorgánica puede ser una membrana cerámica y/o una

membrana metálica; la membrana orgánica puede ser una membrana de fibras huecas. Preferiblemente, se usa una membrana porosa como medio de filtración.

5 En la etapa (4), dichas condiciones de separación sólido-líquido generalmente hacen que el contenido de agua de la fase sólida que se produce sea del 20 % en peso o menos. La separación sólido-líquido puede llevarse a cabo a temperatura ambiental o también en condiciones de calentamiento, preferiblemente a temperatura ambiental.

10 La fase sólida obtenida en la etapa (4) puede descargarse al exterior. La segunda fase líquida obtenida en la etapa (4) tiene un bajo contenido de iones y puede usarse como agua de lavado para la preparación de un tamiz molecular. La segunda fase líquida también puede tratarse adicionalmente.

15 La etapa (4) se usa para llevar a cabo una separación sólido-líquido en la mezcla obtenida a partir de la etapa (3). Un experto en la técnica puede entender que el presente método no comprende la etapa (4) correspondientemente cuando no está comprendida la etapa (3).

20 El método de tratamiento para el agua residual que contiene silicio según la presente invención comprende la etapa (5): se somete al menos una parte de la segunda fase líquida a una electrodiálisis para producir un licor ácido, un licor alcalino y/o agua desalada, en el que dicha electrodiálisis es una conexión en serie de una electrodiálisis en la que no se usa membrana bipolar en la pila de membranas y una electrodiálisis con membrana bipolar. Pueden producirse un licor ácido, un licor alcalino y/o agua desalada mediante una electrodiálisis de la segunda fase líquida. En la misma, puede usarse el licor ácido en el procedimiento de intercambio de tamiz molecular, por ejemplo, el licor ácido puede intercambiarse iónicamente con un tamiz molecular sin hidrógeno como líquido de intercambio iónico para producir un tamiz molecular de hidrógeno. El licor alcalino puede usarse como álcali en el procedimiento de síntesis de un tamiz molecular.

25 El método de electrodiálisis es una combinación de una electrodiálisis con membrana bipolar y una electrodiálisis habitual.

30 La electrodiálisis con membrana bipolar puede ser una electrodiálisis con membrana bipolar de doble cámara o una electrodiálisis con membrana bipolar de triple cámara. La pila de membranas usada en dicha electrodiálisis con membrana bipolar de doble cámara puede estar compuesta por una membrana bipolar y una membrana de intercambio catiónico o una membrana de intercambio aniónico. La pila de membranas usada en dicha electrodiálisis con membrana bipolar de triple cámara puede estar compuesta por una membrana bipolar, una membrana de intercambio catiónico y una membrana de intercambio aniónico.

35 Específicamente, la pila de membranas de la electrodiálisis con membrana bipolar de doble cámara puede estar compuesta por al menos dos membranas bipolares y al menos una membrana de intercambio catiónico, y las membranas bipolares y la membrana de intercambio catiónico están dispuestas de manera alterna. En el funcionamiento práctico, tal como se muestra en la figura 1, al menos dos membranas bipolares y al menos una membrana 3 de intercambio catiónico están dispuestas entre el electrodo 4 positivo y el electrodo 5 negativo, y las membranas bipolares y la membrana 3 de intercambio catiónico están dispuestas de manera alterna; la segunda fase líquida B entra en la cámara de ácido entre la capa 2 de intercambio catiónico de las membranas bipolares y la membrana 3 de intercambio catiónico; el agua C entra en la cámara de álcali entre la capa 1 de intercambio aniónico de las membranas bipolares y la membrana 3 de intercambio catiónico; con la disolución electrolítica acuosa A se llena la cámara de electrodo entre el electrodo 4 positivo y la capa 1 de intercambio aniónico de las membranas bipolares y la cámara de electrodo entre el electrodo 5 negativo y la capa 2 de intercambio catiónico de las membranas bipolares; se aplica una corriente continua entre el electrodo 4 positivo y el electrodo 5 negativo para un tratamiento de electrodiálisis. Por tanto, el licor ácido D se obtiene en la cámara de ácido y el licor alcalino E se obtiene en la cámara de álcali.

50 La pila de membranas de la electrodiálisis con membrana bipolar de doble cámara también puede estar compuesta por al menos dos membranas bipolares y al menos una membrana de intercambio aniónico, y las membranas bipolares y la membrana de intercambio aniónico están dispuestas de manera alterna. En el funcionamiento práctico, tal como se muestra en la figura 2, al menos dos membranas bipolares y al menos una membrana 6 de intercambio aniónico están dispuestas entre el electrodo 4 positivo y el electrodo 5 negativo, y las membranas bipolares y la membrana 6 de intercambio aniónico están dispuestas de manera alterna; el agua C entra en la cámara de ácido entre la capa 2 de intercambio catiónico de las membranas bipolares y la membrana 6 de intercambio aniónico; la segunda fase líquida B entra en la cámara de álcali entre la capa 1 de intercambio aniónico de las membranas bipolares y la membrana 6 de intercambio aniónico; con la disolución electrolítica acuosa A se llena la cámara de electrodo entre el electrodo 4 positivo y la capa 1 de intercambio aniónico de las membranas bipolares y la cámara de electrodo entre el electrodo 5 negativo y la capa 2 de intercambio catiónico de las membranas bipolares; se aplica una corriente continua entre el electrodo 4 positivo y el electrodo 5 negativo para un tratamiento de electrodiálisis. Por tanto, el licor ácido D se obtiene en la cámara de ácido y el licor alcalino E se obtiene en la cámara de álcali.

65 La pila de membranas de la electrodiálisis con membrana bipolar de triple cámara puede estar compuesta por al menos dos membranas bipolares, al menos una membrana de intercambio catiónico y al menos una membrana de

intercambio aniónico, en la que la membrana de intercambio catiónico y la membrana de intercambio aniónico en conjunto separan las membranas bipolares entre sí. En el funcionamiento práctico, tal como se muestra en la figura 3, al menos dos membranas bipolares y al menos una membrana 3 de intercambio catiónico y al menos una membrana 6 de intercambio aniónico están dispuestas entre el electrodo 4 positivo y el electrodo 5 negativo, en la que la membrana 3 de intercambio catiónico y la membrana 6 de intercambio aniónico en conjunto separan las membranas bipolares entre sí; la segunda fase líquida B entra en la cámara de sal entre la membrana 3 de intercambio catiónico y la membrana 6 de intercambio aniónico; el agua C entra en la cámara de ácido entre la capa 2 de intercambio catiónico de las membranas bipolares y la membrana 6 de intercambio aniónico y la cámara de álcali entre la capa 1 de intercambio aniónico de las membranas bipolares y la membrana 3 de intercambio catiónico; con la disolución electrolítica acuosa A se llena la cámara de electrodo entre el electrodo 4 positivo y la capa 1 de intercambio aniónico de las membranas bipolares y la cámara de electrodo entre el electrodo 5 negativo y la capa 2 de intercambio catiónico de las membranas bipolares; se aplica una corriente continua entre el electrodo 4 positivo y el electrodo 5 negativo para un tratamiento de electrodiálisis. Por tanto, el licor ácido D se obtiene en la cámara de ácido; el licor alcalino E se obtiene en la cámara de álcali y el agua desalada F se obtiene en la cámara de sal.

Preferiblemente, la segunda fase líquida se trata con una electrodiálisis con membrana bipolar de triple cámara. El licor ácido producido puede usarse en el procedimiento de intercambio iónico del tamiz molecular; el licor alcalino producido puede usarse como fuente de álcali en el procedimiento de síntesis del tamiz molecular; el agua desalada producida puede usarse como agua para uno, dos o tres de los siguientes procedimientos: el procedimiento de síntesis de tamiz molecular, el procedimiento de cristalización y el procedimiento de lavado.

En una realización preferida de la invención, la electrodiálisis con membrana bipolar de triple cámara se combina con la electrodiálisis habitual, en la que la electrodiálisis habitual está ubicada aguas arriba de la electrodiálisis con membrana bipolar de triple cámara. Es decir, la segunda fase líquida entra en la electrodiálisis habitual para una electrodiálisis, a partir de la cual se obtienen un concentrado y una primera agua desalada. El concentrado entra en la electrodiálisis con membrana bipolar para una electrodiálisis con membrana bipolar. La primera agua desalada obtenida a partir de la electrodiálisis habitual se recicla como agua para el procedimiento de síntesis de tamiz molecular y/o agua de lavado para el procedimiento de lavado. Específicamente, tal como se muestra en la figura 4, la segunda fase líquida entra en la cámara de líquido de alimentación de la electrodiálisis habitual para una electrodiálisis, a partir de la cual se producen respectivamente un concentrado y una primera agua desalada. La primera agua desalada puede reciclarse como agua para el procedimiento de síntesis de tamiz molecular, agua para el procedimiento de cristalización y/o agua de lavado para el procedimiento de lavado. El concentrado entra en la cámara de sal de la electrodiálisis con membrana bipolar para una electrodiálisis con membrana bipolar, a partir de la cual se producen un licor ácido, un licor alcalino y una segunda agua desalada. El licor ácido puede usarse en el procedimiento de intercambio iónico del tamiz molecular; el licor alcalino puede usarse como fuente de álcali en el procedimiento de síntesis del tamiz molecular; la segunda agua desalada puede usarse como agua para el procedimiento de síntesis del tamiz molecular, agua para el procedimiento de cristalización y/o agua de lavado para el procedimiento de lavado.

En la presente invención, "electrodiálisis habitual" se refiere a la electrodiálisis en la que no se usa membrana bipolar en la pila de membranas. "Electrodiálisis con membrana bipolar" se refiere a la electrodiálisis en la que al menos una parte de las unidades de membrana en la pila de membranas comprende una membrana bipolar. La electrodiálisis en la que están conectadas en serie una electrodiálisis habitual y una electrodiálisis con membrana bipolar de triple cámara de la manera preferible anterior se denomina electrodiálisis habitual-electrodiálisis con membrana bipolar de triple cámara.

Según el método de la presente invención, la tensión aplicada a cada unidad de membrana en la electrodiálisis puede ser de 0,1-8 V, preferiblemente de 1-6 V, más preferiblemente de 2-5 V e incluso preferiblemente de 2-3 V para la electrodiálisis con membrana bipolar. La tensión aplicada a cada unidad de membrana puede ser de 0,1-8 V, preferiblemente de 1-6 V, más preferiblemente de 2-5 V e incluso preferiblemente de 2-3 V para la electrodiálisis habitual.

Según el método de la presente invención, la membrana de intercambio catiónico en la electrodiálisis con membrana bipolar y la electrodiálisis habitual es una membrana de intercambio catiónico homogénea de tipo estireno cuando el agua residual que contiene silicio comprende iones de amonio cuaternario. El inventor de la presente invención halló en el estudio que, cuando se usó una membrana de intercambio catiónico homogénea para una electrodiálisis, la velocidad de migración de los iones de amonio cuaternario estaba estrechamente asociada con el material de la membrana de intercambio catiónico homogénea, ya que era diferente de iones inorgánicos tales como Na^+ ; cuando se usó una membrana de intercambio catiónico homogénea de poli(éter-éter-cetona), una membrana de intercambio catiónico homogénea de ácido perfluoroetilenosulfónico o una membrana de intercambio catiónico homogénea de polisulfona para una electrodiálisis, no pudo lograrse un buen efecto de electrodiálisis ni siquiera si se aplicaba una alta tensión sobre la unidad de membrana; el contenido de iones de amonio cuaternario en el agua desalada producida seguía siendo muy alto. Básicamente, fue imposible lograr el efecto de reducción del contenido de iones de amonio cuaternario, y la tasa de eliminación de los iones de amonio cuaternario fue menor del 10%. Sin embargo, puede lograrse un buen efecto de electrodiálisis cuando se usó una membrana de intercambio catiónico homogénea de tipo estireno. El contenido de iones de amonio cuaternario en el agua desalada producida se redujo

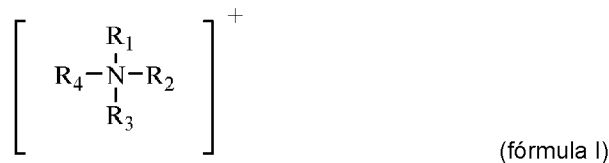
significativamente ya que los iones de amonio cuaternario se enriquecieron en el licor alcalino. La tasa de eliminación de los iones de amonio cuaternario fue $\geq 92\%$ o incluso $\geq 95\%$.

5 La capacidad de intercambio iónico de la membrana de intercambio catiónico homogénea de tipo estireno no está particularmente limitada. Puede ser una selección convencional, tal como 1-3 meq/g de membrana seca, preferiblemente 1,5-3 meq/g de membrana seca y más preferiblemente 1,8-2,6 meq/g de membrana seca. Según el método de la presente invención, la resistencia superficial de membrana de la membrana de intercambio catiónico de tipo estireno puede ser de 1-15 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, preferiblemente de 2-12 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Según el método de la invención, la resistencia superficial de membrana de la membrana de intercambio catiónico homogénea de tipo estireno es más preferiblemente de 4-9 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para mejorar adicionalmente el efecto de electrodiálisis.

15 Según el método de la presente invención, el uso de la membrana de intercambio catiónico homogénea de tipo estireno anterior también puede lograr un mejor efecto de electrodiálisis en comparación con otras membranas de intercambio catiónico para el agua residual que contiene silicio que no comprende iones de amonio cuaternario. En comparación con las membranas de intercambio catiónico heterogéneas, la membrana de intercambio catiónico homogénea de tipo estireno no sólo puede lograr un mejor efecto de electrodiálisis, sino que también puede lograr una vida útil más larga de las membranas, y de este modo prolongar el tiempo de funcionamiento estable del electrodiálizador, mejorar la eficiencia de producción y reducir el consumo de energía de funcionamiento.

20 Según el método de la presente invención, las clases de las membranas bipolares y la membrana de intercambio aniónico no están particularmente limitadas. Pueden usarse membranas convencionales. En cuanto a la membrana de intercambio aniónico, para mejorar adicionalmente la vida útil de la membrana, se prefiere una membrana de intercambio aniónico homogénea, por ejemplo, una de una membrana de intercambio aniónico de tipo estireno, una membrana de intercambio aniónico de tipo polisulfona, una membrana de intercambio aniónico de poli(éter-éter-cetona) y una membrana de intercambio aniónico de ácido perfluoroetilenosulfónico, o las combinaciones de dos o más de las anteriores, preferiblemente una membrana de intercambio aniónico de tipo estireno. Según el método de la invención, los parámetros específicos de la membrana de intercambio aniónico pueden seleccionarse convencionalmente sin ninguna limitación específica. Por ejemplo, la capacidad de intercambio iónico de la membrana de intercambio aniónico puede ser de 0,5-5 meq/g de membrana seca, preferiblemente de 1-4 meq/g de membrana seca, y más preferiblemente de 2-2,5 meq/g de membrana seca. La resistencia superficial de membrana de la membrana de intercambio aniónico puede ser de 1-15 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, preferiblemente de 2-12 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

35 Generalmente, dicho ion de amonio cuaternario puede ser un ion de amonio cuaternario tal como se representa por la fórmula I,



40 En la fórmula I, R₁, R₂, R₃ y R₄ pueden ser independientemente alquilo C₁-C₅ y arilo C₆-C₁₂. El alquilo C₁-C₅ incluye alquilo lineal C₁-C₅ y alquilo ramificado C₃-C₅. Los ejemplos específicos incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-amilo, isoamilo, terc-amilo y neo-amilo. Los ejemplos específicos del arilo C₆-C₁₂ incluye, pero no se limitan a: fenilo, naftilo, 4-metilfenilo, 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-etilfenilo, 2-etilfenilo y 3-etilfenilo.

45 Preferiblemente, el ion de amonio cuaternario puede ser ion tetrametilamonio, ion tetraetilamonio, ion tetrapropilamonio e ion tetrabutilamonio. Como ejemplo preferible, el ion de amonio cuaternario es ion tetrapropilamonio.

50 El ion de amonio cuaternario puede derivar de hidróxido de amonio cuaternario y/o sal de amonio cuaternario. El anión de la sal de amonio cuaternario puede ser un anión habitual, tal como un ion de halógeno, preferiblemente un ion cloruro o bromuro, que es capaz de formar una sal soluble en agua con el ion de amonio cuaternario.

55 El agua residual que contiene silicio que comprende iones de amonio cuaternario puede ser, por ejemplo, el agua residual derivada de la preparación de un tamiz molecular usando hidróxido de amonio cuaternario como plantilla. Los ejemplos específicos de un tamiz molecular usando hidróxido de amonio cuaternario como plantilla pueden incluir, pero no se limitan a, un tamiz molecular de silicalita de titanio, un tamiz molecular beta y un tamiz molecular ZSM. El método específico para la preparación de un tamiz molecular usando hidróxido de amonio cuaternario como plantilla se conoce en el campo, por ejemplo, véanse los métodos de preparación tal como se divulgan en los documentos CN1167082A, CN1239015A y CN1239016A.

60 El uso del método de la presente invención para tratar el agua residual que contiene silicio producida en la preparación de un tamiz molecular puede lograr una reutilización eficaz de los recursos recuperables en el agua

residual que contiene silicio con una alta tasa de utilización del agua residual. Básicamente no se descarga agua residual ni ningún volumen extremadamente bajo de agua residual. Mientras tanto, los residuos sólidos descargados se encuentran en una cantidad muy baja.

5 Según el segundo aspecto de la presente invención, la invención proporciona además un método para la utilización de un agua residual que contiene silicio, en el que el agua residual que contiene silicio procede de la preparación de un tamiz molecular. El método comprende el tratamiento del agua residual que contiene silicio mediante el método según el primer aspecto de la presente invención.

10 En el mismo, la fase sólida que contiene silicio obtenida en la etapa (2) se recicla como materia prima para una síntesis de tamiz molecular;

al menos una parte de la segunda fase líquida obtenida en la etapa (4) se recicla como agua de lavado en el procedimiento de lavado del tamiz molecular;

15 el licor ácido obtenido en la etapa (5) se recicla en el procedimiento de intercambio iónico del tamiz molecular (por ejemplo, como líquido de intercambio iónico del tamiz molecular sin hidrógeno para preparar un tamiz molecular de hidrógeno); el licor alcalino obtenido en la etapa (5) se recicla como fuente de álcali en la síntesis de tamiz molecular.

20 Cuando el agua residual que contiene silicio se trata usando el método según el primer aspecto de la presente invención, en caso de que la etapa (5) adopte el método de una electrodiálisis habitual-electrodiálisis con membrana bipolar de triple cámara para tratar la segunda fase líquida, además del uso del licor ácido obtenido a partir de la electrodiálisis en el procedimiento de intercambio iónico del tamiz molecular y la reutilización del licor alcalino obtenido a partir de la electrodiálisis con membrana bipolar como fuente de álcali en la síntesis de tamiz molecular, también puede reciclarse el agua desalada como agua para el procedimiento de síntesis de tamiz molecular y/o como agua de lavado en el procedimiento de lavado.

25 Según el tercer aspecto de la invención, la presente invención proporciona un método para la preparación de un tamiz molecular, que comprende una etapa de síntesis, una etapa de cristalización, una etapa de separación, una etapa de lavado, una etapa de recuperación y reciclaje de agua residual y una etapa de intercambio iónico opcional.

30 En el procedimiento de síntesis, se ponen en contacto la fuente de silicio y la fuente de álcali así como la fuente de aluminio opcional y la fuente de titanio opcional en agua para la reacción, tal como se define adicionalmente en las reivindicaciones;

35 en la etapa de cristalización, se cristaliza la mezcla obtenida a partir de la etapa de síntesis;

40 en la etapa de separación, se somete la mezcla obtenida a partir de la etapa de cristalización a una separación sólido-líquido para producir una fase sólida y una fase líquida;

en la etapa de lavado, se lava la fase sólida obtenida a partir de la etapa de separación con agua para producir un tamiz molecular y agua residual de lavado;

45 en la etapa de intercambio iónico, se pone en contacto el tamiz molecular con el líquido de intercambio iónico. Después del intercambio iónico, se lleva a cabo la separación sólido-líquido para producir un tamiz molecular sometido a intercambio iónico y un líquido residual de intercambio iónico;

50 en la etapa de recuperación y reciclaje de agua residual, se recoge el agua residual y se trata usando el método según el primer aspecto de la presente invención, tal como se define adicionalmente en las reivindicaciones. El agua residual es uno de la fase líquida en la etapa de separación, el agua residual de lavado en la etapa de lavado y el líquido residual de intercambio iónico en la etapa de intercambio iónico, o mezclas de dos o más de los líquidos residuales anteriores, preferiblemente el agua residual de lavado en la etapa de lavado y el líquido residual de intercambio iónico en la etapa de intercambio iónico. La fase líquida en la etapa de separación puede tratarse usando el método según el primer aspecto de la invención o usando otros métodos para recuperar el elemento de silicio en la misma. El líquido residual a partir del cual se recupera el elemento de silicio se trata usando el método según el primer aspecto de la invención. En la presente invención, "opcional" se refiere a "comprender o no comprender" o "incluir o no incluir".

60 En una realización preferida, una parte de la fuente de álcali en la etapa de síntesis procede preferiblemente del licor alcalino obtenido en la etapa de recuperación y reciclaje de agua residual.

65 En una realización preferida, en el tratamiento de electrodiálisis de la segunda fase líquida con una electrodiálisis habitual-electrodiálisis con membrana bipolar de triple cámara, una parte del agua usada en la etapa de síntesis procede preferiblemente del agua desalada obtenida en la electrodiálisis.

En una realización preferida, una parte del agua de lavado en la etapa de separación y lavado procede preferiblemente de la segunda fase líquida obtenida en la etapa de recuperación y reciclaje de agua residual.

5 En una realización preferida, el fluido de intercambio iónico en la etapa de intercambio iónico es un licor ácido. Una parte del licor ácido procede del licor ácido obtenido en la etapa de recuperación y reciclaje de agua residual.

10 Según el método para la preparación de un tamiz molecular según la presente invención, la totalidad de la segunda fase líquida puede usarse como agua de lavado en la etapa de separación y lavado, o someterse a un tratamiento de electrodiálisis con membrana bipolar. O una parte de la segunda fase líquida puede usarse como agua de lavado en el procedimiento de lavado de tamiz molecular y el resto de la segunda fase líquida se somete a un tratamiento de electrodiálisis con membrana bipolar.

15 Según el método para la preparación de un tamiz molecular según la presente invención, las condiciones de funcionamiento específicas de la etapa de síntesis y la etapa de cristalización pueden seleccionarse convencionalmente sin ninguna limitación específica. El método de separación adoptado en la etapa de separación puede ser un método de separación sólido-líquido habitual en el presente campo, tal como filtración, sin ninguna limitación específica.

20 El método para la preparación de un tamiz molecular según la presente invención no sólo mejora la tasa de utilización de silicio, sino que también logra una mayor recuperación de agua y una reutilización integral de los recursos al tiempo que reduce significativamente la cantidad de agua residual y residuos producidos en la preparación del tamiz molecular.

25 Según el cuarto aspecto de la divulgación, tal como se muestra en la figura 5, la presente divulgación proporciona un sistema de preparación de tamiz molecular, que comprende una unidad de síntesis, una unidad de cristalización, una unidad de separación, una unidad de lavado, una unidad de recuperación y reciclaje de agua residual y una unidad de intercambio iónico opcional.

30 Dicha unidad de síntesis se usa para poner en contacto la fuente de silicio y la fuente de álcali así como la fuente de aluminio opcional y la fuente de titanio opcional en agua para la reacción. La unidad de síntesis comprende generalmente un reactor para poner en contacto la fuente de silicio y la fuente de álcali así como la fuente de aluminio opcional en agua para la reacción. Dicho reactor puede ser un reactor convencional sin ninguna limitación específica.

35 La unidad de cristalización se usa para cristalizar la mezcla procedente de la unidad de síntesis. La unidad de cristalización puede adoptar un tanque de cristalización convencional.

40 La unidad de separación se usa para llevar a cabo una separación sólido-líquido en la mezcla obtenida en la unidad de cristalización para producir una fase sólida y una fase líquida, y suministrar la fase líquida a la unidad de recuperación y reciclaje de agua residual. La unidad de separación puede adoptar un dispositivo de separación sólido-líquido convencional, tal como un filtro de placas y marcos, un filtro de cinta.

45 La unidad de lavado se usa para lavar la fase sólida obtenida en la unidad de separación para producir un tamiz molecular y agua residual de lavado. El agua residual de lavado se suministra a la unidad de recuperación y reciclaje de agua residual. La unidad de separación y la unidad de lavado pueden llevarse a cabo en dispositivos diferentes o compartir un dispositivo.

50 La unidad de intercambio iónico se usa para poner en contacto el tamiz molecular obtenido en la unidad de separación y lavado con el líquido de intercambio iónico para un intercambio iónico. De este modo se producen un tamiz molecular sometido a intercambio iónico y un líquido residual de intercambio iónico. El líquido residual de intercambio iónico se suministra a la unidad de recuperación y reciclaje de agua residual. Dicho intercambio iónico puede llevarse a cabo en diversos métodos de intercambio iónico habituales. Por ejemplo, el tamiz molecular puede mezclarse con el líquido de intercambio iónico para un intercambio iónico. La clase del fluido de intercambio iónico puede seleccionarse según el tipo del tamiz molecular deseado. Por ejemplo, puede ponerse en contacto un licor ácido con un tamiz molecular sin hidrógeno para producir un tamiz molecular de hidrógeno.

55 La unidad de recuperación y reciclaje de agua residual se usa para tratar el agua residual. Tal como se muestra en la figura 5, la unidad de recuperación y reciclaje de agua residual incluye una primera unidad de reacción de precipitación, una primera unidad de separación sólido-líquido, una segunda unidad de reacción de precipitación opcional, una segunda unidad de separación sólido-líquido opcional y una unidad de electrodiálisis opcional.

60 La primera unidad de reacción de precipitación se usa para poner en contacto el agua residual con al menos un ácido o al menos un álcali de modo que el silicio en el agua residual forme un coloide. De este modo se obtiene una mezcla que contiene un coloide. La primera unidad de reacción de precipitación puede adoptar diversos reactores de precipitación habituales. Los métodos y las condiciones para poner en contacto el agua residual con al menos un ácido o al menos un álcali de modo que el silicio en el agua residual forme un coloide se han descrito con detalle

65

como antes. No se proporcionan más detalles en el presente documento.

La primera unidad de separación sólido-líquido se usa para llevar a cabo una separación sólido-líquido en la mezcla que contiene un coloide obtenida en la primera unidad de reacción de precipitación para producir una fase sólida que contiene silicio y una primera fase líquida. Dicha primera unidad de separación sólido-líquido puede incluir un dispositivo de filtración, un dispositivo de centrifugación o una combinación de dos o más dispositivos de separación, comprendiendo preferiblemente un dispositivo de filtración, para separar la mezcla que contiene un coloide. El dispositivo de filtración puede adoptar una variedad de medios de filtración habituales, por ejemplo, uno seleccionado de un material textil, un material poroso, una capa de partículas sólidas y una membrana porosa, o una combinación de dos o más de los anteriores. Dicha membrana porosa puede ser una membrana orgánica, una membrana inorgánica o una combinación de las dos anteriores. Dicha membrana inorgánica puede ser una membrana cerámica y/o una membrana metálica; la membrana orgánica puede ser una membrana de fibras huecas. Preferiblemente, se usa un material textil como medio de filtración. Dicho dispositivo de filtración puede ser específicamente un filtro de placas y marcos y/o un filtro de cinta.

La segunda unidad de reacción de precipitación se usa para regular el valor de pH de la primera fase líquida a 8 o más e introducir CO_3^{2-} y/o Ca^{2+} en la primera fase líquida de modo que al menos una parte de los elementos metálicos en la primera fase líquida puedan formar un precipitado. Dicha segunda unidad de reacción de precipitación puede adoptar un reactor de sedimentación convencional sin ninguna limitación especial. El método y las condiciones para ajustar el valor de pH de la primera fase líquida a 8 o más e introducir CO_3^{2-} y/o Ca^{2+} en la primera fase líquida de modo que al menos una parte de los elementos metálicos en la primera fase líquida puedan formar un precipitado se han descrito con detalle como antes. No se proporcionan más detalles en el presente documento.

La segunda unidad de separación sólido-líquido se usa para llevar a cabo una separación sólido-líquido en la mezcla obtenida en la segunda unidad de reacción de precipitación para producir una fase sólida y una segunda fase líquida. Dicha segunda unidad de separación sólido-líquido puede incluir un dispositivo de filtración, un dispositivo de centrifugación o una combinación de dos o más dispositivos de separación, comprendiendo preferiblemente un dispositivo de filtración. El dispositivo de filtración puede adoptar una variedad de medios de filtración habituales, por ejemplo, uno seleccionado de un material textil, un material poroso, una capa de partículas sólidas y una membrana porosa, o una combinación de dos o más de los anteriores. Dicha membrana porosa puede ser una membrana orgánica, una membrana inorgánica o una combinación de las dos anteriores. Dicha membrana inorgánica puede ser una membrana cerámica y/o una membrana metálica; la membrana orgánica puede ser una membrana de fibras huecas. Preferiblemente, se usa un material textil como medio de filtración.

La unidad de electrodiálisis se usa para una electrodiálisis de al menos una parte de la segunda fase líquida para obtener un licor ácido y un licor alcalino. El electrodiálizador usado en la unidad de electrodiálisis puede ser un electrodiálizador de membrana bipolar convencional o una combinación de una electrodiálisis habitual y una electrodiálisis con membrana bipolar. Dicho electrodiálizador de membrana bipolar puede ser un electrodiálizador de membrana bipolar de doble cámara o un electrodiálizador de membrana bipolar de triple cámara. La pila de membranas del electrodiálizador de membrana bipolar de doble cámara puede estar compuesta por una membrana bipolar y una membrana de intercambio catiónico o una membrana de intercambio aniónico. La pila de membranas del electrodiálizador de membrana bipolar de triple cámara puede estar compuesta por una membrana bipolar, una membrana de intercambio catiónico y una membrana de intercambio aniónico. El electrodiálizador y el método de funcionamiento del mismo se han descrito con detalle como antes en combinación con la figura 1 a la figura 4. No se proporcionan más detalles en el presente documento.

Según el sistema de preparación de tamiz molecular de la presente divulgación, preferiblemente, la unidad de recuperación y reciclaje de agua residual incluye además una tubería de suministro de material en fase sólida para suministrar la fase sólida que contiene silicio a la unidad de síntesis como fuente de silicio, logrando de ese modo una reutilización de la fase sólida que contiene silicio que se recupera.

Según el sistema de preparación de tamiz molecular de la presente divulgación, preferiblemente, la unidad de recuperación y reciclaje de agua residual incluye además una tubería de suministro de material en fase líquida para suministrar al menos una parte de la segunda fase líquida a la unidad de lavado como agua de lavado.

Según el sistema de preparación de tamiz molecular de la presente divulgación, preferiblemente, la unidad de recuperación y reciclaje de agua residual incluye además una tubería de suministro de líquido ácido para suministrar al menos una parte del licor ácido a la unidad de intercambio iónico como líquido de intercambio iónico.

Según el sistema de preparación de tamiz molecular de la presente divulgación, preferiblemente, la unidad de recuperación y reciclaje de agua residual incluye además una tubería de suministro de material líquido alcalino para suministrar al menos una parte del licor alcalino a la unidad de síntesis como fuente de álcali.

Según el sistema de preparación de tamiz molecular de la presente divulgación, cuando la unidad de electrodiálisis usa un electrodiálizador de membrana bipolar de triple cámara o un electrodiálizador convencional-electrodiálizador

de membrana bipolar de triple cámara, la unidad de recuperación y reciclaje de agua residual incluye además una tubería de suministro de agua desalada para suministrar al menos una parte del agua desalada o al menos una parte del agua desalada adicional a la unidad de síntesis como agua para la síntesis.

- 5 Esta invención se explica con detalle a continuación en combinación con ejemplos que, sin embargo, no limitan el alcance de protección de la presente invención.

10 En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, los contenidos de diversos elementos en el agua residual que contiene silicio y el agua tratada se determinaron en el método de plasma acoplado inductivamente (ICP). El contenido de iones de amonio cuaternario en el agua residual y el agua tratada se determinó en el método de valoración. La cristalinidad relativa del tamiz molecular se determinó según el método divulgado en las páginas 414-415 de «Analysis Method of Petrochemical Engineering» (RIPP Test Method) (Yang Guiding, Science Press, 1990).

15 Los ejemplos 1-7 se usan para ilustrar la invención.

Ejemplo de referencia 1

20 El agua residual que contiene silicio tratada en el presente ejemplo es el agua residual primaria del agua residual de lavado producida en el procedimiento de preparación de un tamiz molecular de hidrógeno-ZHP. Las clases de los elementos en la misma y los contenidos de los mismos se enumeran en la tabla 1.

25 La membrana bipolar usada en el presente ejemplo es del tipo BP-1 adquirida de Japanese ASTOM Company; la membrana de intercambio catiónico es una membrana de intercambio catiónico homogénea de tipo estireno (con una capacidad de intercambio iónico de 2,51 meq/g de membrana seca y una resistencia superficial de membrana (25 °C, disolución acuosa de NaCl 0,1 mol/l, lo mismo en lo sucesivo) de 4,59 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) adquirida de Hebei Guangya Company; la membrana de intercambio aniónico es una membrana de intercambio aniónico homogénea de tipo estireno (con una capacidad de intercambio iónico de 2,45 meq/g de membrana seca y una resistencia superficial de membrana de 9,46 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) adquirida de Hebei Guangya Company.

30 En el presente ejemplo se adopta el siguiente procedimiento de flujo para tratar el agua residual que contiene silicio.

35 (1) Se añadió ácido sulfúrico (con una concentración en masa del 3,5 %) al agua residual que contiene silicio para regular el valor de pH del agua residual que contiene silicio a 6,9 antes de la agitación para la reacción durante 5 horas a temperatura ambiente (25 °C, lo mismo en lo sucesivo) para producir una mezcla que contenía un coloide de silicio.

40 (2) Se filtró la mezcla que contenía un coloide de silicio obtenida en la etapa (1) en un filtro de placas y marcos. Luego se lavó el residuo de filtración hasta que el pH del filtrado fue de 6,5. De este modo se obtuvieron un residuo de filtración que contenía silicio (contenido de agua del 40 % en peso) y un filtrado. El contenido de sílice en el residuo de filtración fue del 95 % en peso basándose en la cantidad total del elemento de silicio en el agua residual que contiene silicio. Por tanto, pudo usarse como fuente de silicio en el procedimiento de síntesis del tamiz molecular. Los resultados del análisis de componentes para el filtrado a producido se muestran en la tabla 1.

45 (3) Se añadieron carbonato de sodio y óxido de calcio al filtrado obtenido en la etapa (2). Al mismo tiempo, se reguló el valor de pH del filtrado a 10,5 mediante la adición de una disolución acuosa de hidróxido de sodio (con una concentración en masa del 40 %) al filtrado antes de la agitación para la reacción a temperatura ambiente durante 2 horas. En el mismo, la cantidad de adición de carbonato de sodio fue de 15 mmol/l y la cantidad de adición de óxido de calcio fue de 7 mmol/l basándose en el volumen total del filtrado obtenido en la etapa (2).

50 (4) Se filtró la mezcla obtenida en la etapa (3) mediante una membrana (siendo el tamaño de poro de membrana de 50 nm) para producir un residuo de filtración y un filtrado. Los resultados del análisis de componentes para el filtrado b producido se muestran en la tabla 2.

55 (5) Se suministró el filtrado obtenido en la etapa (4) al electrodiálizador de membrana bipolar de triple cámara tal como se muestra en la figura 3 para una electrodiálisis con membrana bipolar (el líquido de electrodo empleado fue una disolución acuosa de Na_2SO_4 al 3 % en peso) para producir un licor ácido, un licor alcalino y agua desalada. En el mismo, en la electrodiálisis con membrana bipolar, la tensión aplicada a cada unidad de membrana se reguló a 2,5 V. La electrodiálisis duró 5 horas a una temperatura de 35 °C. La constitución y los contenidos de los elementos en el agua desalada producida se enumeran en la tabla 3. El agua desalada puede usarse como agua para una síntesis de tamiz molecular. El licor ácido producido que tenía una concentración del 2,5 % en peso puede usarse como líquido de intercambio iónico para un intercambio iónico con el tamiz molecular para producir un tamiz molecular de hidrógeno. El licor alcalino producido puede concentrarse en un licor alcalino que tiene una concentración del 10 % en peso que puede usarse como fuente de álcali para una síntesis de tamiz molecular. La tabla 4 muestra los parámetros estructurales del tamiz molecular de Na preparado usando agua nueva y un licor alcalino nuevo del grupo de control y del tamiz molecular de Na preparado usando el agua desalada recuperada, la fuente de silicio recuperada y la fuente de álcali recuperada del ejemplo 1. La figura 6 es la fotografía de SEM del

tamiz molecular de Na preparado en el grupo de control. La figura 7 es la fotografía de SEM del tamiz molecular de Na preparado usando el agua desalada recuperada, la fuente de silicio recuperada y la fuente de álcali recuperada.

Los resultados de la tabla 4, la figura 6 y la figura 7 demuestran que no hay ninguna diferencia significativa en la estructura y el aspecto entre el tamiz molecular de Na preparado usando el agua desalada recuperada, la fuente de silicio recuperada y la fuente de álcali recuperada en el ejemplo 1 y el tamiz molecular preparado usando las materias primas nuevas correspondientes. Lo anterior indica que el tratamiento de agua residual procedente de la preparación de un tamiz molecular usando el método de la presente invención puede recuperar y reciclar eficazmente diversos materiales útiles.

Ejemplo comparativo 1

Se adoptó un método idéntico al método en el ejemplo 1 para tratar el agua residual que contiene silicio. La diferencia reside en que se reemplazó el ácido sulfúrico por sulfato de aluminio sulfatado en la etapa (1) de modo que el valor de pH del agua residual que contiene silicio se reguló a 6,9 antes de la reacción durante 2 horas a temperatura ambiente. De este modo se produjo una mezcla que contenía un coloide de silicio. Los resultados del análisis de componentes del filtrado a se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Se adoptó un método idéntico al método en el ejemplo 1 para tratar el agua residual que contiene silicio. La diferencia reside en que la membrana filtración se llevó a cabo directamente en la etapa (3) sin ninguna adición de carbonato de sodio, óxido de calcio e hidróxido de sodio para producir un residuo de filtración y filtrado b. Los resultados del análisis de componentes para el filtrado b producido se muestran en la tabla 2.

Ejemplo de referencia 2

Se adoptó un método idéntico al método en el ejemplo 1 para tratar el agua residual que contiene silicio. La diferencia reside en que se añadió ácido sulfúrico (con una concentración en masa del 3,5 %) al agua residual que contiene silicio en la etapa (1) para regular el valor de pH del agua residual que contiene silicio a 4,8 antes de la agitación para la reacción durante 5 horas a temperatura ambiente (25 °C, lo mismo en lo sucesivo). De este modo se obtuvo una mezcla que contenía un coloide de silicio. El residuo de filtración que tenía un contenido de sílice del 96 % en peso producido en la etapa (2) pudo usarse como fuente de silicio en el procedimiento de síntesis de tamiz molecular. Los resultados del análisis de componentes del filtrado a se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

Se adoptó un método idéntico al método en el ejemplo 2 para tratar el agua residual que contiene silicio. La diferencia reside en que se reemplazó el ácido sulfúrico por sulfato de aluminio sulfatado en la etapa (1) de modo que el valor de pH del agua residual que contiene silicio se reguló a 4,8 antes de la reacción durante 5 horas a temperatura ambiente. De este modo se produjo una mezcla que contenía un coloide de silicio. Los resultados del análisis de componentes del filtrado a se muestran en la tabla 1.

Ejemplo de referencia 3

Se adoptó un método idéntico al método en el ejemplo 1 para tratar el agua residual que contiene silicio. La diferencia reside en que se añadió ácido sulfúrico (con una concentración en masa del 3,5 %) al agua residual que contiene silicio en la etapa (1) para regular el valor de pH del agua residual que contiene silicio a 8,8 antes de la agitación para la reacción durante 5 horas a temperatura ambiente (25 °C, lo mismo en lo sucesivo). De este modo se obtuvo una mezcla que contenía un coloide de silicio. El residuo de filtración que tenía un contenido de sílice del 93 % en peso producido en la etapa (2) pudo usarse como fuente de silicio en el procedimiento de síntesis de tamiz molecular. Los resultados del análisis de componentes del filtrado a se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Constitución del agua residual que contiene silicio y del filtrado a

	Na, mg/l	Ca, mg/l	Si, mg/l	Mg, mg/l	Al, mg/l
Agua residual que contiene silicio	7200	33,1	10300	5,9	3,0
Ejemplo de referencia 1 (filtrado a)	6187	21,8	120	4,2	0,8
Ejemplo comparativo 1 (filtrado a)	4777	26,0	286	6,5	38,9
Ejemplo de referencia 2 (filtrado a)	5743	38,8	94	8,2	0,8
Ejemplo comparativo 2 (filtrado a)	5309	33,5	922	8,7	68,4
Ejemplo de referencia 3 (filtrado a)	4981	23,8	226	5,9	1,0

Tabla 2. Constitución del filtrado b

	Na, mg/l	Ca, mg/l	Si, mg/l	Mg, mg/l	Al, mg/l
Ejemplo de referencia 1 (filtrado b)	7510	2,7	34	<1,0	<1,0
Ejemplo comparativo 2 (filtrado b)	6135	20,9	117	4,2	0,7

Tabla 3. Constitución del agua residual que contiene silicio y del agua desalada producida

	Na, mg/l	Ca, mg/l	Si, mg/l	Mg, mg/l	Al, mg/l
Agua residual que contiene silicio	7200	33,1	10300	5,9	3,0
Ejemplo de referencia 1 (agua desalada)	510	3,2	31	<1,0	<1,0
Ejemplo de referencia 2 (agua desalada)	500	3,0	28	<1,0	<1,0
Ejemplo de referencia 3 (agua desalada)	550	3,5	34	<1,0	<1,0

Tabla 4. Parámetros estructural del tamiz molecular de Na

	Cristalinidad relativa, %	SiO ₂ , % en peso	Al ₂ O ₃ , % en peso
Grupo de control	110,1	95,8	3,62
Ejemplo de referencia 1	110,9	96,1	3,68

10 Tal como puede observarse a partir de los resultados de la tabla 1, el contenido de silicio en el filtrado obtenido en el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 3 sigue siendo relativamente alto, lo que da como resultado una baja tasa de recuperación de silicio y una introducción de aluminio adicional. No se introducen Ca²⁺ y CO₃²⁻ en el ejemplo comparativo 2, y el uso de la membrana filtración sola no logra el efecto de una desilicación profunda. Además, cuando el contenido de silicio y aluminio es alto en el filtrado, el silicio y el aluminio pueden formar cascarilla fácilmente sobre la superficie de la membrana de intercambio iónico y/o la membrana bipolar de electrodiálisis, lo que tiene un efecto adverso sobre el efecto de electrodiálisis, y también acorta significativamente la vida útil de la membrana de intercambio iónico y/o la membrana bipolar. El método de la presente invención puede mejorar significativamente la tasa de recuperación de silicio.

20 Ejemplo 4

El agua residual que contiene silicio tratada en el presente ejemplo es una mezcla del agua residual de lavado producida en la preparación de un tamiz molecular de hidrógeno-ZHP y el líquido residual de intercambio iónico producido en el procedimiento de intercambio iónico. Las clases de los elementos en la misma y los contenidos de los mismos se enumeran en la tabla 5.

Se adoptó un método idéntico al método en el ejemplo 1 para tratar el agua residual que contiene silicio. La diferencia reside en que se adoptó el dispositivo de electrodiálisis habitual-electrodiálisis con membrana bipolar de triple cámara tal como se muestra en la figura 4 en la etapa (5) para el tratamiento (siendo el líquido de electrodo usado una disolución acuosa de Na₂SO₄ al 3 % en peso). La electrodiálisis duró 6 horas. Además, la membrana de intercambio catiónico usada en el presente documento fue una membrana de intercambio catiónico homogénea de tipo estireno (con una capacidad de intercambio iónico de 2,5 meq/g de membrana seca y una resistencia superficial de membrana de 8 Ω·cm²) adquirida de Beijing Tingrun Membrane Technology Development Co., LTD. La membrana de intercambio aniónico usada en el presente documento fue una membrana de intercambio aniónico homogénea (con una capacidad de intercambio iónico de 2,5 meq/g de membrana seca y una resistencia superficial de membrana de 2,36 Ω·cm²) adquirida de Beijing Tingrun Membrane Technology Development Co., LTD. La tensión aplicada a cada unidad de membrana se reguló a 2 V en la electrodiálisis habitual; la tensión aplicada a cada unidad de membrana se reguló a 3 V en la electrodiálisis con membrana bipolar de triple cámara. La temperatura tanto en el electrodiálizador habitual como en el electrodiálizador de membrana bipolar se controló a 35 °C. La constitución de los elementos en el agua desalada producida a partir de la electrodiálisis habitual y la electrodiálisis con membrana bipolar y los contenidos de los mismos se enumeran en la tabla 5.

Tabla 5. Constitución del agua residual que contiene silicio y del agua desalada producida

	Na, mg/l	Ca, mg/l	Si, mg/l	Mg, mg/l	Al, mg/l
Agua residual que contiene silicio	2342	38,1	656	2,5	5,8
Ejemplo 4 (agua desalada)	56	2,3	27	<1,0	<1,0

45

A partir de los resultados de la tabla 5, puede observarse que el uso del procedimiento compuesto de la electrodiálisis habitual-electrodiálisis con membrana bipolar tiene, por un lado, mejores efectos sobre la mejora de la concentración y sobre la desalación con un menor contenido de impurezas en el agua desalada, lo que es ventajoso en la reutilización. Por otro lado, la electrodiálisis habitual puede proteger a la electrodiálisis con membrana bipolar. Además de una eliminación de impurezas, el valor de pH en la electrodiálisis habitual cambia menos, y el silicio y el aluminio que quedan en el filtrado no sedimentar debido al cambio del valor de pH, lo que es beneficioso para el funcionamiento estable de la electrodiálisis.

Ejemplo de referencia 5

El agua residual que contiene silicio tratada en el presente ejemplo es el agua residual de lavado producida en el procedimiento de preparación de un tamiz molecular CDY. Las clases de los elementos en la misma y los contenidos de los mismos se enumeran en la tabla 6.

La membrana bipolar usada en el presente ejemplo es del tipo BP-1 adquirida de Japanese ASTOM Company; la membrana de intercambio catiónico es una membrana de intercambio catiónico homogénea de tipo estireno adquirida de Hebei Guangya Company (la misma que en el ejemplo 1); la membrana de intercambio aniónico es una membrana de intercambio aniónico homogénea de tipo estireno adquirida de Hebei Guangya Company (la misma que en el ejemplo 1).

En el presente ejemplo se adoptó el siguiente procedimiento de flujo para tratar el agua residual que contiene silicio.

(1) Se añadió una disolución acuosa de hidróxido de sodio (con una concentración en masa del 3,5 %) al agua residual que contiene silicio para regular el valor de pH del agua residual que contiene silicio a 6,5 antes de la agitación para la reacción durante 3 horas a una temperatura de 50 °C para producir una mezcla que contenía un coloide de aluminosilice.

(2) Se suministró la mezcla que contenía un coloide de silicio producida en la etapa (1) a un filtro de placas y marcos para una filtración. Se lavó el residuo de filtración para producir un residuo de filtración que contenía silicio (con un contenido de agua del 36 % en peso) y un filtrado. En el mismo, la pureza de la sílice en el residuo de filtración fue del 97 % en peso basándose en la cantidad total del elemento de silicio en el agua residual que contiene silicio. Por tanto, pudo usarse como fuente de silicio en el procedimiento de síntesis del tamiz molecular. Los resultados del análisis de componentes para el filtrado a se muestran en la tabla 6.

(3) Se añadió carbonato de sodio al filtrado obtenido en la etapa (2). Al mismo tiempo, se reguló el valor de pH del filtrado a 10 mediante la adición de agua amoniacal al filtrado antes de la agitación para la reacción durante 3 horas a temperatura ambiente. En el mismo, la cantidad de adición de carbonato de sodio fue de 15 mmol/l basándose en el volumen total del filtrado obtenido en la etapa (2).

(4) Se filtró la mezcla obtenida en la etapa (3) mediante una membrana para producir un residuo de filtración y un filtrado b.

(5) Se suministró el filtrado obtenido en la etapa (4) al electrodiálizador de membrana bipolar de triple cámara tal como se muestra en la figura 3 para el tratamiento (siendo el líquido de electrodo empleado una disolución acuosa de Na₂SO₄ al 3 % en peso) para producir un licor ácido, un licor alcalino y agua desalada. En el mismo, la tensión aplicada a cada unidad de membrana se ajustó a 3 V. La electrodiálisis duró 2 horas a una temperatura de 35 °C. La constitución y los contenidos de los elementos en el agua desalada producida se enumeran en la tabla 7. El agua desalada puede usarse como agua para una síntesis de tamiz molecular. El licor ácido producido que tenía una concentración del 3,14 % en peso puede usarse como líquido de intercambio iónico para un intercambio iónico con el tamiz molecular para producir un tamiz molecular de hidrógeno. El licor alcalino producido puede concentrarse en un licor alcalino que tiene una concentración del 10 % en peso que puede usarse como fuente de álcali para una síntesis de tamiz molecular.

Tabla 6. Constitución del agua residual que contiene silicio y del filtrado a

	Ca, mg/l	Mg, mg/l	Si, mg/l	Al, mg/l	Fe, mg/l	RE, mg/l	Na, mg/l
Agua residual que contiene silicio	20	8,2	89,1	18,9	<0,1	133	5476
Ejemplo de referencia 5 (filtrado a)	19,9	8,2	5,8	<0,1	<0,1	102	5139

Tabla 7. Constitución del agua residual que contiene silicio y del agua desalada producida

	Ca, mg/l	Mg, mg/l	Si, mg/l	Al, mg/l	Fe, mg/l	RE, mg/l	Na, mg/l
Agua residual que contiene silicio	20	8,2	89,1	18,9	<0,1	133	5476

Ejemplo de referencia 5 (agua desalada)	5,3	<0,1	2,7	<0,1	<0,1	<1,0	259
-----------------------------------------	-----	------	-----	------	------	------	-----

Ejemplo de referencia 6

5 Se adoptó un método idéntico al método en el ejemplo 5 para tratar el agua residual que contiene silicio. La diferencia reside en que el valor de pH se reguló a 5,5 en la etapa (1) antes de la agitación para la reacción durante 3 horas a una temperatura de 50 °C. De este modo se obtuvo una mezcla que contenía un coloide de aluminosilice. Se obtuvo el filtrado a mediante filtración. El análisis de componentes del filtrado se encuentra en la tabla 8. La pureza de la sílice en el residuo de filtración fue del 95 % en peso. De este modo pudo usarse como fuente de silicio en el procedimiento de síntesis de un tamiz molecular.

10

Tabla 8. Constitución del agua residual que contiene silicio y del filtrado a

	Ca, mg/l	Mg, mg/l	Si, mg/l	Al, mg/l	Fe, mg/l	RE, mg/l	Na, mg/l
Agua residual que contiene silicio	20	8,2	89,1	18,9	<0,1	133	5476
Ejemplo de referencia 6 (filtrado a)	16,8	6,7	35,9	36,2	<0,1	132	5031

15

Los resultados de los ejemplos 1 a 6 demuestran que el uso del método de la presente invención para tratar el agua residual que contiene silicio producida en la preparación del tamiz molecular puede lograr una tasa de recuperación de silicio y tasa de recuperación de agua relativamente mayores. Básicamente no se descarga agua residual y se descarga una cantidad muy baja de residuos sólidos, ya que se logra una reutilización razonable del agua residual.

20

Ejemplo 7

El agua residual que contiene silicio tratada en el presente ejemplo es el agua residual de intercambio producida a partir de la preparación de un catalizador de FCC. Las clases de los elementos en la misma y los contenidos de los mismos se enumeran en la tabla 9.

25

En el presente ejemplo se usó el método tal como se representa en la figura 4 para la electrodiálisis. La membrana de intercambio catiónico usada en el presente documento es una membrana de intercambio catiónico homogénea de tipo estireno adquirida de Hebei Guangya Company (la misma que en el ejemplo 1); la membrana de intercambio aniónico usada en el presente documento es una membrana de intercambio aniónico homogénea de tipo estireno adquirida de Hebei Guangya Company (la misma que en el ejemplo 1). La membrana bipolar es una membrana bipolar del tipo BP-1 adquirida de Japanese Tokuyama Company.

30

En el presente ejemplo se usa el siguiente procedimiento para tratar el agua residual.

35

(1) Se reguló el valor de pH del agua residual a 5,5~6,0 mediante la adición de una disolución de NaOH (siendo la concentración de NaOH del 3 % en peso) al agua residual que contiene silicio. La reacción duró 5 horas a 80 °C con agitación. De este modo se obtuvo una mezcla que contenía un coloide de silicio.

40

(2) Se suministró la mezcla que contenía un coloide de silicio obtenida en la etapa (1) a un filtro de placas y marcos para la filtración, a partir de la cual se produjeron un residuo de filtración que contenía silicio (con un contenido de agua del 80 % en peso) y filtrado a. En el mismo, el contenido de óxido de silicio y alúmina en el residuo de filtración fue mayor del 95 % en peso. De este modo pudo usarse como fuente de silicio en el procedimiento de síntesis de un tamiz molecular. Los resultados del análisis de componentes para el filtrado a producido se muestran en la tabla 9.

45

(3) Después de añadir óxido de calcio al filtrado obtenido en la etapa (2) y mezclar uniformemente, se añadió carbonato de sodio. Al mismo tiempo, se reguló el valor de pH del filtrado a 10,5 mediante la adición de una disolución acuosa de hidróxido de sodio (con una concentración en masa del 40 %) al filtrado. La reacción duró 2 horas a temperatura ambiente con agitación. En el mismo, la cantidad de adición de óxido de calcio fue de 7 mmol/l y la cantidad de adición de carbonato de sodio fue de 15 mmol/l basándose en el volumen total del filtrado obtenido en la etapa (2).

50

(4) Se filtró la mezcla obtenida en la etapa (3) mediante una membrana (siendo el tamaño de poro de membrana de 50 nm) para producir un residuo de filtración y filtrado b. Los resultados del análisis de componentes para el filtrado b se muestran en la tabla 9.

55

(5) Se suministró el filtrado obtenido en la etapa (4) al dispositivo de electrodiálisis habitual-electrodiálisis con membrana bipolar de triple cámara tal como se muestra en la figura 4 para el tratamiento (siendo el líquido de electrodo empleado una disolución acuosa de Na₂SO₄ al 5 % en peso). La electrodiálisis duró 60 minutos. En el mismo, la tensión aplicada a cada unidad de membrana se reguló a 1 V en la electrodiálisis habitual; la tensión aplicada a cada unidad de membrana se reguló a 2,5 V en la electrodiálisis con membrana bipolar de triple cámara. La temperatura tanto en el electrodiálizador habitual como en el electrodiálizador de membrana bipolar se controló a

60

35 °C. La constitución de los elementos en el agua desalada producida a partir de la electrodiálisis habitual y los contenidos de los mismos se enumeran en la tabla 10.

Tabla 9. Constitución del agua residual que contiene silicio, del filtrado a y del filtrado b

5

	Ca, mg/l	Mg, mg/l	Si, mg/l	Al, mg/l	Fe, mg/l	RE, mg/l	Na, mg/l
Agua residual que contiene silicio	20	8,2	89,1	18,9	<0,1	133	5076
Ejemplo 7 (filtrado a)	19,9	8,2	15,8	<0,1	<0,1	102	5439
Ejemplo 7 (filtrado b)	4,5	0,2	2,8	<0,1	<0,1	<0,1	6239

Tabla 10. Constitución del agua residual que contiene silicio y del agua desalada producida

	Ca, mg/l	Mg, mg/l	Si, mg/l	Al, mg/l	Fe, mg/l	RE, mg/l	Na, mg/l
Agua residual que contiene silicio	20	8,2	89,1	18,9	<0,1	133	5476
Ejemplo 7 (agua desalada)	5,3	<0,1	2,7	<0,1	<0,1	<1,0	259

10 Los resultados del ejemplo 7 demuestran que el uso del método de la presente invención para tratar el agua residual que contiene silicio producida en la preparación de un catalizador puede lograr una tasa de recuperación de silicio y una tasa de recuperación de agua relativamente mayores. Además, básicamente no se descarga agua residual y se descarga una cantidad muy baja de residuos sólidos, ya que se logra una reutilización razonable del agua residual.

15

REIVINDICACIONES

1. Método para la preparación de un tamiz molecular, que comprende una etapa de síntesis, una etapa de cristalización, una etapa de separación, una etapa de lavado, una etapa de recuperación y reciclaje de agua residual y una etapa de intercambio iónico opcional,
- 5
- en la etapa de síntesis, se ponen en contacto una fuente de silicio y una fuente de álcali así como una fuente de aluminio opcional y una fuente de titanio opcional en agua para la reacción,
- 10
- en la etapa de cristalización, se cristaliza una mezcla obtenida a partir de la etapa de síntesis;
- en la etapa de separación, se somete una mezcla obtenida a partir de la etapa de cristalización a una separación sólido-líquido para producir una fase sólida y una fase líquida;
- 15
- en la etapa de lavado, se lava la fase sólida obtenida a partir de la etapa de separación con agua para obtener un tamiz molecular y agua residual de lavado;
- en la etapa de intercambio iónico, se pone en contacto el tamiz molecular con un líquido de intercambio iónico para llevar a cabo la separación sólido-líquido después de un intercambio iónico para producir un tamiz molecular sometido a intercambio iónico y un líquido residual de intercambio iónico;
- 20
- en la etapa de recuperación y reciclaje de agua residual, se recoge el agua residual y se trata usando las siguientes etapas:
- 25
- Etapa (1): se pone en contacto el agua residual que contiene silicio con al menos un ácido o al menos un álcali, en el que el álcali es un álcali inorgánico, de modo que al menos una parte de los elementos de silicio en el agua residual que contiene silicio forman un coloide, y se obtiene una mezcla que contiene un coloide;
- 30
- Etapa (2): se somete la mezcla que contiene un coloide que se obtiene en la etapa (1) a una separación sólido-líquido para producir una fase sólida que contiene silicio y una primera fase líquida;
- Etapa (3): se regula el valor de pH de la primera fase líquida a 8 o más, y se introducen CO_3^{2-} y/o Ca^{2+} en la primera fase líquida de modo que al menos una parte de los elementos metálicos en la primera fase líquida forman un precipitado;
- 35
- Etapa (4): se somete la mezcla que se obtiene en la etapa (3) a una separación sólido-líquido para producir una fase sólida y una segunda fase líquida;
- 40
- Etapa (5): se somete al menos una parte de la segunda fase líquida a un tratamiento de electrodiálisis para producir un licor ácido, un licor alcalino y/o agua desalada, en el que dicha electrodiálisis es una conexión en serie de una electrodiálisis en la que no se usa membrana bipolar en la pila de membranas y una electrodiálisis con membrana bipolar, y
- 45
- el agua residual es la fase líquida en la etapa de separación, el agua residual de lavado en la etapa de lavado y el líquido residual de intercambio iónico en la etapa de intercambio iónico.
2. Método según la reivindicación 1, en el que se cumplen una o más de las siguientes características:
- 50
- una parte de la fuente de silicio en la etapa de síntesis procede de la fase sólida que contiene silicio producida en la etapa de recuperación y reciclaje de agua residual,
- una parte de la fuente de álcali en la etapa de síntesis procede del licor alcalino producido en la etapa de recuperación y reciclaje de agua residual,
- 55
- una parte del agua de lavado en la etapa de separación y lavado procede de la segunda fase líquida y/o del agua desalada producida en la etapa de recuperación y reciclaje de agua residual,
- el líquido de intercambio iónico en la etapa de intercambio iónico es un licor ácido, y una parte de dicho licor ácido procede del licor ácido producido en la etapa de recuperación y reciclaje de agua residual,
- 60
- al menos una parte del agua usada en la etapa de síntesis procede del agua desalada producida en la etapa de recuperación y reciclaje de agua residual.
3. Método de tratamiento para un agua residual que contiene silicio, en el que el agua residual que contiene silicio procede de la preparación de un tamiz molecular según la reivindicación 1 ó 2, que comprende las siguientes etapas:
- 65

Etapa (1): se pone en contacto el agua residual que contiene silicio con al menos un ácido o al menos un álcali, de modo que al menos una parte de los elementos de silicio en el agua residual que contiene silicio forman un coloide, y se obtiene una mezcla que contiene un coloide;

5 Etapa (2): se somete la mezcla que contiene un coloide que se obtiene en la etapa (1) a una separación sólido-líquido para producir una fase sólida que contiene silicio y una primera fase líquida;

10 Etapa (3): se regula el valor de pH de la primera fase líquida a 8 o más, y se introducen CO_3^{2-} y/o Ca^{2+} en la primera fase líquida de modo que al menos una parte de los elementos metálicos en la primera fase líquida forman un precipitado;

15 Etapa (4): se somete la mezcla que se obtiene en la etapa (3) a una separación sólido-líquido para producir una fase sólida y una segunda fase líquida;

20 Etapa (5): se somete al menos una parte de la segunda fase líquida a un tratamiento de electrodiálisis para producir un licor ácido, un licor alcalino y/o agua desalada, en el que dicha electrodiálisis es una conexión en serie de una electrodiálisis en la que no se usa membrana bipolar en la pila de membranas y una electrodiálisis con membrana bipolar.

4. Método según la reivindicación 3, en el que, en la etapa (1), la cantidad del ácido o del álcali mantiene el valor de pH del agua residual que contiene silicio dentro del intervalo de 2-9, preferiblemente dentro del intervalo de 3-9, más preferiblemente dentro del intervalo de 3-6,9;

25 preferiblemente, se pone en contacto el agua residual que contiene silicio con al menos un ácido, en el que la cantidad de dicho ácido mantiene el valor de pH del agua residual que contiene silicio dentro del intervalo de 4-7,5, preferiblemente dentro del intervalo de 5-6,9,

30 preferiblemente, en la etapa (1), el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fosfórico, preferiblemente es ácido sulfúrico y/o ácido clorhídrico; o

en la etapa (1), el álcali se selecciona de hidróxido alcalino y agua amoniacal, preferiblemente hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y agua amoniacal.

35 5. Método según la reivindicación 3, en el que, en la etapa (3), la cantidad de CO_3^{2-} introducido en la primera fase líquida es de 0,1-20 mmol/l, preferiblemente de 1-15 mmol/l,

40 preferiblemente en el que el método para introducir CO_3^{2-} en la primera fase líquida comprende añadir un carbonato soluble en agua a la primera fase líquida, preferiblemente añadir uno o más seleccionados de carbonato de álcali y carbonato de amonio a la primera fase líquida,

preferiblemente en el que el contenido de Si en la primera fase líquida es de 50 mg/l o más, preferiblemente de 80-150 mg/l, y el método comprende además introducir Ca^{2+} en la primera fase líquida.

45 6. Método según una cualquiera de la reivindicación 3 a la reivindicación 5, en el que la cantidad de Ca^{2+} introducido en la primera fase líquida es de 0,1-10 mmol/l, preferiblemente de 1-5 mmol/l,

50 preferiblemente en el que el método para introducir Ca^{2+} en la primera fase líquida comprende añadir uno o más de sulfato de calcio, cloruro de calcio, hidróxido de calcio y óxido de calcio a la primera fase líquida.

7. Método según la reivindicación 3, en el que, en la etapa (3), se regula el valor de pH de la primera fase líquida a 8-11,

55 preferiblemente en el que el valor de pH de la primera fase líquida se regula mediante la adición de álcali a la primera fase líquida en la etapa (3), y dicho álcali es uno o más seleccionados del grupo que consiste en hidróxido de calcio, hidróxido de sodio y agua amoniacal.

60 8. Método según la reivindicación 3, en el que, en la etapa (5), la electrodiálisis comprende al menos una electrodiálisis con membrana bipolar de triple cámara de modo que la segunda fase líquida se separa en un licor ácido, un licor alcalino y agua desalada a través de electrodiálisis.

65 9. Método según la reivindicación 3, en el que, en la etapa (5), dicha segunda fase líquida se somete a electrodiálisis en la electrodiálisis en la que no se usa membrana bipolar en la pila de membranas para producir un concentrado y una primera agua desalada; dicho concentrado entra a la electrodiálisis con membrana bipolar para una electrodiálisis con membrana bipolar, a partir de la cual se producen un licor ácido, un licor alcalino y una segunda agua desalada.

10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, en el que el agua residual que contiene silicio es uno de la fase líquida producida en la etapa de separación de la preparación de un tamiz molecular, el líquido residual producido en la etapa de lavado y el líquido residual de intercambio iónico producido en la etapa de intercambio iónico en la preparación de un tamiz molecular o las mezclas de dos o más de los líquidos residuales anteriores,
- 5
- preferiblemente en el que el contenido de elemento de silicio en el agua residual que contiene silicio es de 10-15000 mg/l, preferiblemente de 50 mg/l o más, más preferiblemente de 80 mg/l o más, e incluso preferiblemente de 100 mg/l o más,
- 10
- preferiblemente en el que dicho tamiz molecular es uno o más seleccionados del grupo que consiste en un tamiz molecular Y, un tamiz molecular X, un tamiz molecular A, un tamiz molecular MCM, un tamiz molecular ZSM, un tamiz molecular de mordenita, un tamiz molecular beta y un tamiz molecular de silicalita de titanio,
- 15
- preferiblemente en el que la membrana de intercambio iónico usada en la electrodiálisis es una membrana de intercambio iónico homogénea de tipo estireno.
- 20
11. Método para la utilización de un agua residual que contiene silicio, en el que el agua residual que contiene silicio procede de la preparación de un tamiz molecular, y el método comprende el tratamiento del agua residual que contiene silicio según el método según una cualquiera de la reivindicación 3 a la reivindicación 10,
- 25
- en el que la fase sólida que contiene silicio obtenida en la etapa (2) se recicla como materia prima para una síntesis de tamiz molecular;
- al menos una parte de la segunda fase líquida obtenida en la etapa (4) se recicla como agua de lavado en el procedimiento de lavado del tamiz molecular;
- 30
- el licor ácido obtenido en la etapa (5) se recicla como líquido de intercambio iónico en el procedimiento de intercambio iónico del tamiz molecular; y el licor alcalino obtenido en la etapa (5) se recicla como fuente de álcali en la síntesis de tamiz molecular.
- 35
12. Método según la reivindicación 11, en el que la etapa (5) produce además agua desalada que se recicla como agua de lavado en la síntesis de tamiz molecular y/o el procedimiento de lavado del tamiz molecular.

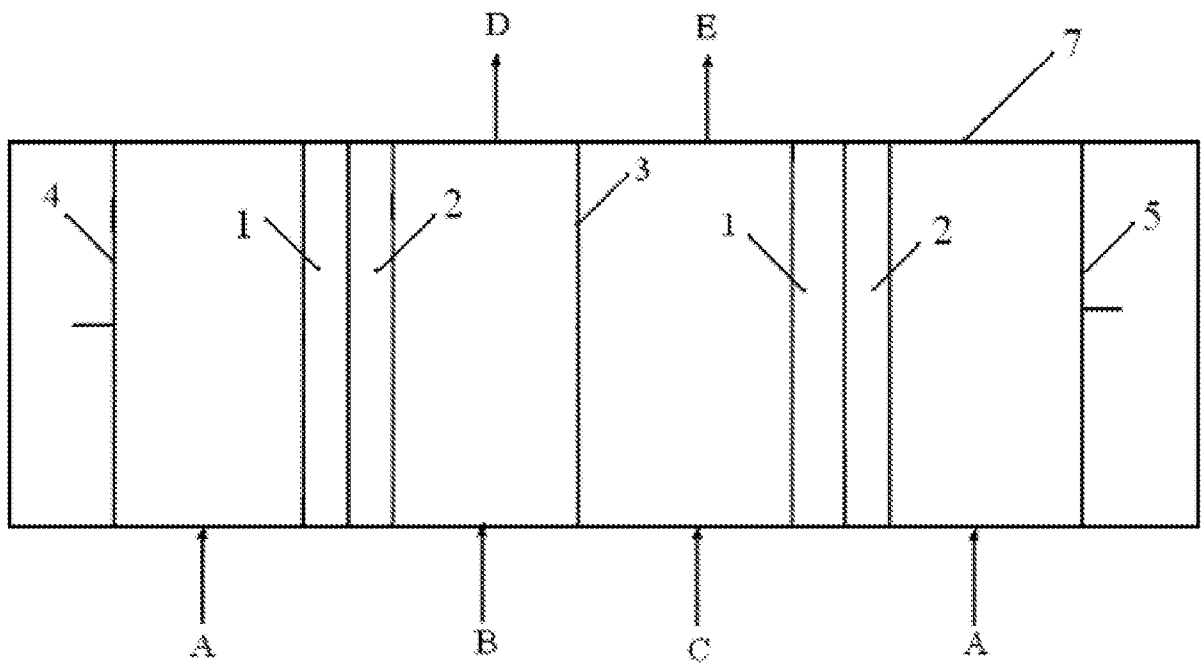


FIG.1

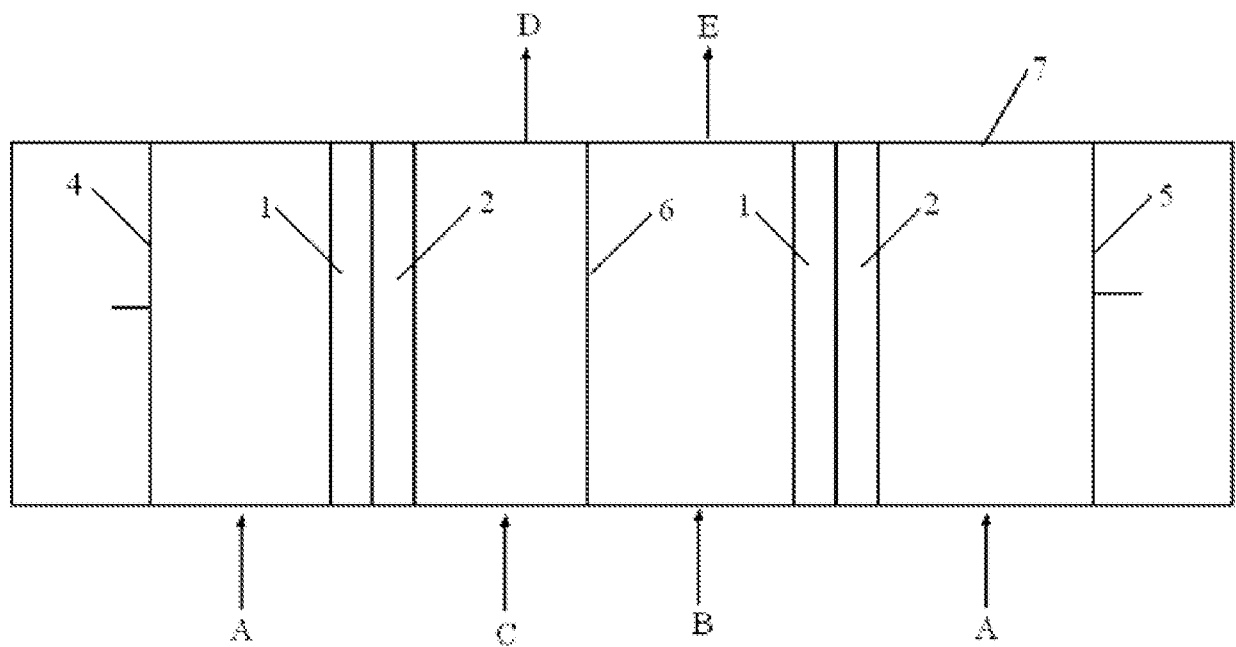


FIG.2

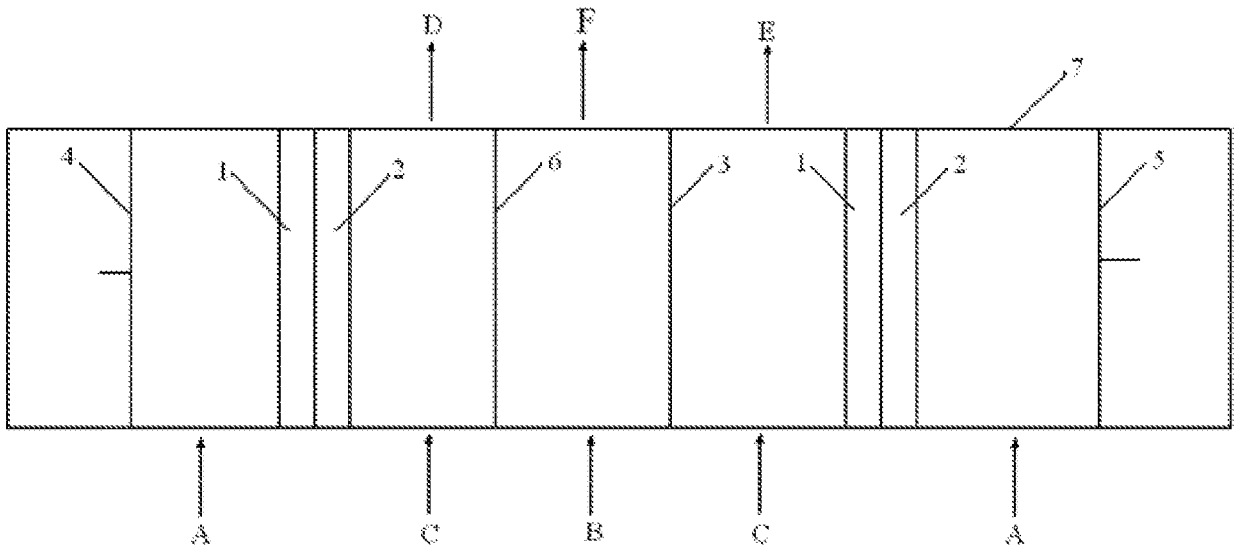


FIG.3

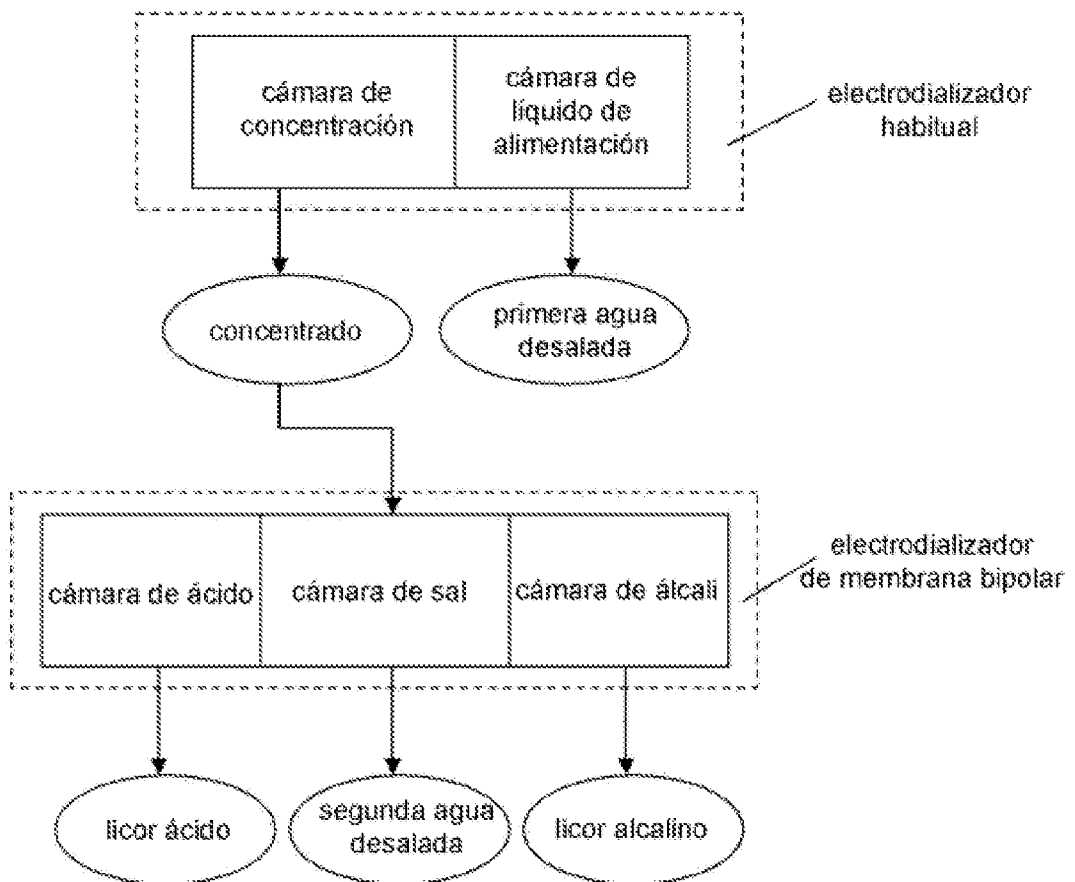


FIG.4

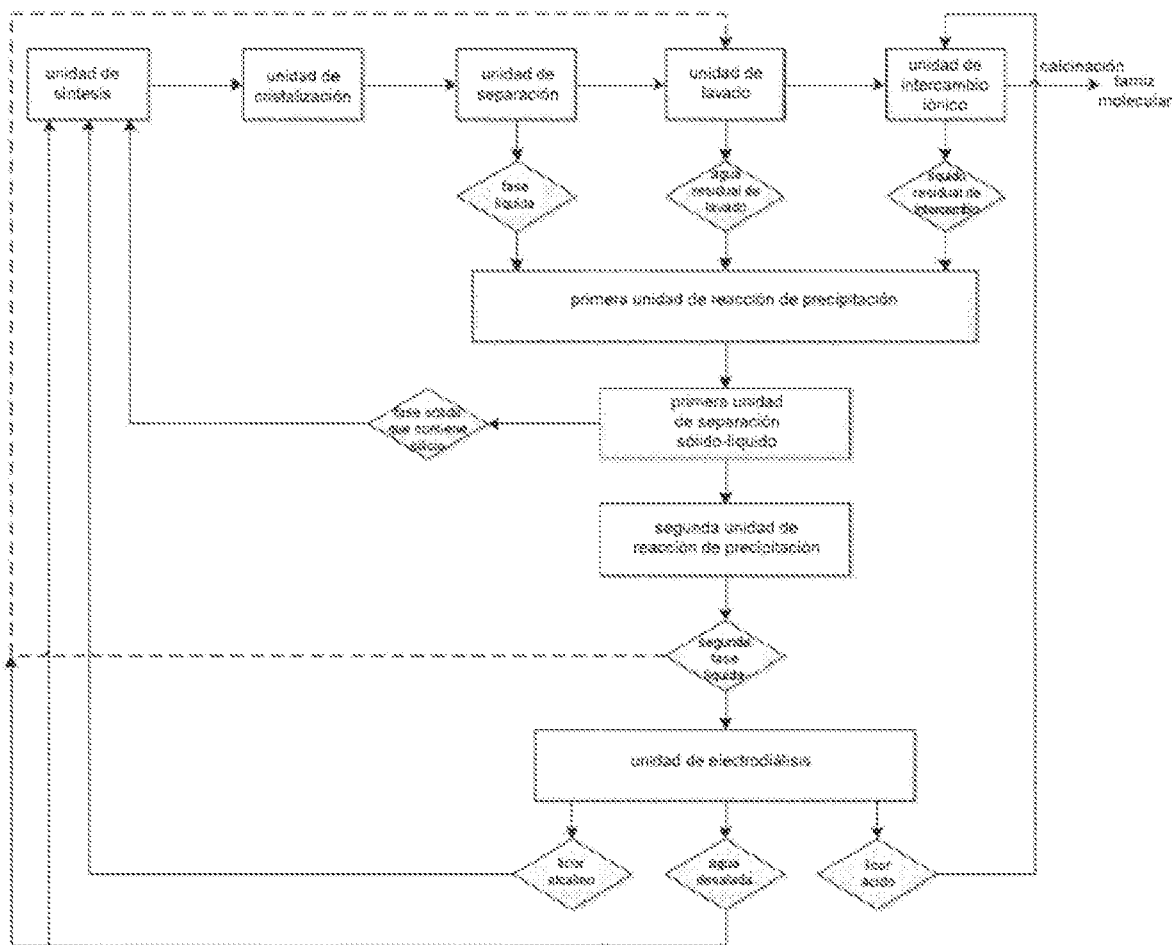


FIG.5

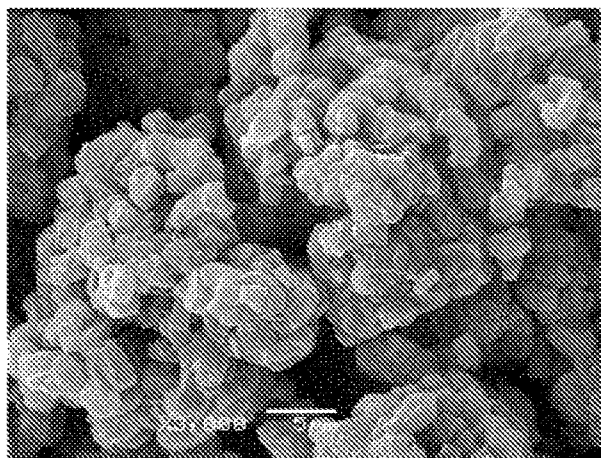


FIG.6

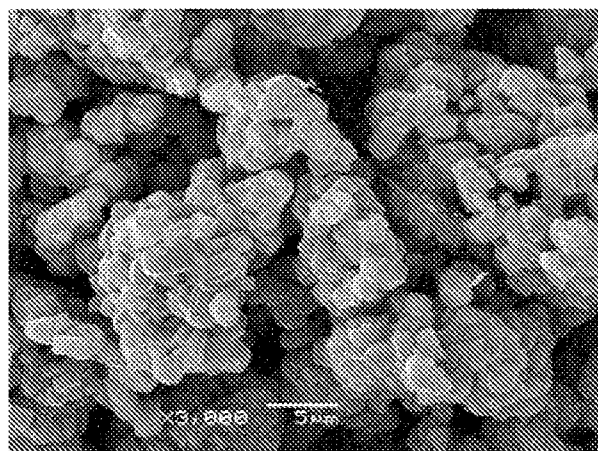


FIG.7