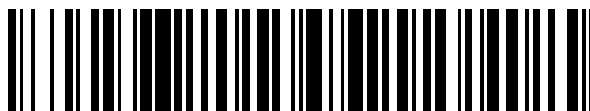


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 836**

51 Int. Cl.:

C02F 1/52 (2006.01)

C02F 9/04 (2006.01)

C02F 101/14 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 9/02 (2006.01)

C02F 1/00 (2006.01)

C02F 1/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2014** **E 14164874 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2015** **EP 2792645**

54 Título: **Procedimiento para eliminar los fluoruros del agua**

30 Prioridad:

18.04.2013 IT VE20130017

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

09.02.2016

73 Titular/es:

GRUPPO ZILIO S.P.A. (100.0%)

Via A. Ferrarin, 73

36022 Cassola, IT

72 Inventor/es:

ZILIO, DAMIANO y

RAGAZZON, DANIELE

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 558 836 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para eliminar los fluoruros del agua.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para eliminar fluoruros del agua.

En la producción de agua potable, es conocida la utilización de materiales de filtración a base de hidroxiapatita para eliminar los fluoruros presentes en el agua.

10 Tras un cierto período de utilización, el material de filtración absorbe su cantidad de fluoruro de equilibrio y pierde su capacidad de absorción.

Entonces, la masa de filtración debe regenerarse, lo que se consigue poniéndola en contacto con una solución acuosa fuertemente básica (generalmente, hidróxido de sodio al 1-2%) durante un determinado período.

15 El mecanismo de regeneración consiste en que el ion hidroxilo de la solución de regeneración reemplaza el ion fluoruro absorbido por la masa de filtración, con lo que ésta libera fluoruro, que pasa a la solución de regeneración, que a su vez se enriquece.

20 En las plantas de agua potable, el lugar de producción de estas soluciones de regeneración enriquecidas se encuentra próximo a fuentes que, a su vez, se encuentran en las más diversas localidades y, a menudo, en situaciones incómodas.

25 El efluente líquido producido (que contiene sodio y fluoruros) no se puede acumular indefinidamente y debe transferirse a un vertedero (con los consiguientes costes) o tratarse in situ por diversos sistemas que reducen el contenido de fluoruro por debajo del límite legal para su vertido al alcantarillado (12 mg/l) o a las aguas superficiales (6 mg/l).

Un sistema de tratamiento físico consiste en la evaporación al vacío.

30 Sin embargo, este sistema presenta la desventaja de tener un coste de tratamiento elevado.

Un sistema de tratamiento químico comprende tratar el efluente con soluciones de hidróxido de calcio (agente básico) para precipitar fluorita, según la siguiente reacción: $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{F}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{CaF}_2 \downarrow$

35 Sin embargo, este método presenta la desventaja de que, para valores de pH = 14, la concentración residual de F es de aproximadamente 50 mg/l, es decir, un valor inaceptable según la normativa vigente.

40 Por otra parte, el recurso de operar en un entorno con un pH menor, por ejemplo pH = 12, permite, por un lado, alcanzar una concentración de fluoruro (aproximadamente 0,54 mg/l) inferior al límite legal, pero, por otro, la velocidad de reacción es muy baja y se necesitan varias semanas para alcanzar el equilibrio, lo que imposibilita conseguir una eliminación eficaz de fluoruro en un período razonable.

45 El documento GB 2186565 describe un método de eliminación de fluoruro en el que se dispone una primera etapa de utilización de Ca(OH)_2 , seguida del tratamiento con resinas de intercambio iónico.

El objetivo de la presente invención es eliminar estas desventajas y dar a conocer un procedimiento químico que permite eliminar los fluoruros del agua, particularmente del agua de regeneración de la masa de filtración, de un modo simple, rápido y cómodo.

50 Dicho objetivo se alcanza, según la presente invención, mediante un procedimiento para eliminar fluoruros del agua tal como se describe en la reivindicación 1.

55 A continuación, se describe una forma de realización preferida de la presente invención mediante un ejemplo no limitativo, haciendo referencia a la descripción que sigue.

60 El procedimiento según la presente invención consiste en tratar la solución de regeneración, que incorpora los fluoruros, con hidróxido de calcio en una relación estequiométrica de equivalentes de calcio/equivalentes de fluoruro comprendida entre 1,5 y 3, es decir, valores muy altos, y agitar durante un período comprendido entre 45 y 120 minutos a una temperatura menor de 45°C durante el cual el ion Ca tiene tiempo suficiente para reaccionar con el ion F⁻.

65 Dado que el CaF_2 que se obtiene se encuentra en forma de partículas muy pequeñas, menores de 1 μ, lo que exige un tiempo superior a 24 h para una sedimentación completa, se añade un floculante (por ejemplo, poliacrilamida) para agregar las partículas de CaF_2 y alcanzar la precipitación en un período inferior a 2 h. Por otra parte, el floculante también provoca la agregación del exceso de Ca(OH)_2 y la consiguiente sedimentación del mismo. De

este modo, el sobrenadante no presenta sustancialmente los sólidos CaF_2 y Ca(OH)_2 .

Se separa el lodo que contiene CaF_2 y Ca(OH)_2 , la solución se acidifica (por ejemplo, con CO_2) hasta pH neutro y se añade un complejo de Al (por ejemplo, PACl) para formar un complejo de F/Al poco soluble.

5 Entonces se aumenta el pH, por lo menos, hasta 8,5 mediante la adición de Ca(OH)_2 o NaOH, de modo que puede añadirse eficazmente un polielectrolito como floculante para obtener un segundo lodo, que se separa de la solución.

10 Se mide la concentración de fluoruro en la solución residual y, si ésta supera un valor predeterminado, se acidifica de nuevo hasta que se alcanza un pH neutro. A continuación, a la solución restante se le añade un compuesto de Al para obtener un lodo que consiste en un compuesto de F y Al poco soluble, y dicha solución se basifica hasta alcanzar un pH mayor de 8,5. Por último, se añade un agente floculante a la solución y el lodo obtenido se separa de la misma y se mide la concentración de fluoruros en la solución residual.

15 Las pruebas experimentales han demostrado que, partiendo de un litro de solución que contiene 300 mg/l de fluoruro y añadiendo 1,8 g de hidróxido de calcio, al cabo de 15 min el fluoruro presente en solución todavía tiene una concentración mayor de 100 mg/l.

20 Al terminar la sedimentación con el floculante, después de aproximadamente 90 minutos, la solución tiene un contenido de fluoruro de aproximadamente 35 mg/l.

Este resultado es atribuible al hecho de que, con cantidades elevadas de hidróxido de calcio, se forma una suspensión suficientemente concentrada en el mismo para obtener una fase sólida sobre la cual pueden adsorberse los iones fluoruro o el fluoruro de calcio recién formado.

25 El resultado de esta prueba se vio confirmado por el hecho de que, si el análisis se lleva a cabo antes de añadir el floculante, se sigue detectando una concentración elevada de fluoruro, mientras que tras la sedimentación, que elimina los sólidos en suspensión de la solución, se detecta un contenido bajo de fluoruro.

30 Si esta solución se vuelve a tratar, con agitación, con Ca(OH)_2 , añadiendo el floculante y dejándola sedimentar durante aproximadamente 90 min, la concentración de F en el sobrenadante líquido no es menor que el valor anterior, de 35 mg/l.

35 La solución con 35 mg/l se acidificó con CO_2 hasta alcanzar un pH = 7; se añadió PACl con agitación, el pH se volvió a aumentar hasta 8,5 y se añadió un floculante. Tras separar el sedimento sólido, la concentración de fluoruros en el sobrenadante fue de 8 mg/l. Esta solución volvió a acidificarse con CO_2 , se añadió PACl con agitación, el pH se aumentó hasta 8,5 y se añadió el floculante.

40 Tras separar los sólidos, la concentración de fluoruros en el sobrenadante fue de 2 mg/l. Esto demuestra que el tratamiento con una sal de aluminio es de tipo aditivo. Por lo tanto, un tratamiento que comprende una primera etapa de tratamiento con hidróxido de calcio (con posterior sedimentación), seguido por una o más etapas de tratamiento con PACl, permite obtener un resultado que en el pasado no era posible obtener con Ca(OH)_2 únicamente, ni siquiera con un número ilimitado de pasajes, ni tampoco con PACl únicamente y con un gran número de pasajes.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para eliminar fluoruros del agua, que comprende una etapa de tratar el agua que se debe purificar con hidróxido de calcio en una concentración entre 1,5 y 3 equivalentes de calcio por equivalente de fluoruro en la que dicha agua y dicho hidróxido de calcio se agitan durante un tiempo entre 45 y 120 minutos a una temperatura inferior a 45°C, caracterizado por que presenta las etapas siguientes:
 - a) añadir un agente floculante a la solución para hacer sedimentar el lodo formado a partir de Ca(OH)_2 y CaF_2
 - b) separar de la solución un primer lodo que contiene Ca(OH)_2 y CaF_2 en exceso
 - c) acidificar la solución hasta alcanzar un pH neutro
 - d) añadir a la solución restante un compuesto de Al para obtener un segundo lodo que consiste en un compuesto de F y Al poco soluble
 - e) basificar la solución hasta alcanzar un pH superior a 8,5
 - f) añadir un agente floculante a la solución
 - g) separar dicho segundo lodo de la solución
 - h) medir la concentración de los fluoruros en la solución residual y, si esta concentración supera un valor predeterminado, repetir las etapas c) - h).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que utiliza la poliacrilamida como agente floculante.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que utiliza PACI como el compuesto de Al.