

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 458**

21 Número de solicitud: 201130737

51 Int. Cl.:

C02F 1/463 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

09.05.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

12.02.2013

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE CASTILLA LA MANCHA
(100.0%)
CAMPUS UNIVERSITARIO-PABELLON DE
GOBIERNO PLAZA DELA UNIVERSIDAD, 2
02071 ALBACETE ES**

72 Inventor/es:

**RODRIGO RODRIGO, Manuel Andrés;
CAÑIZARES CAÑIZARES, Pablo;
SÁEZ JIMÉNEZ, Cristina;
LOBATO BAJO, Justo;
LLANOS LÓPEZ, Javier;
VILLASEÑOR CAMACHO, José y
FERNÁNDEZ MORALES, Francisco Jesús**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN PARA REGENERACIÓN DE AGUA DEPURADA**

57 Resumen:

Proceso de electrocoagulación para regeneración de agua depurada.

Procedimiento para la regeneración de aguas depuradas que comprende una etapa de electrocoagulación de agua en celdas electroquímicas con ánodos con contenido en hierro, aluminio o mezclas de los mismos, en un único proceso y sin necesidad de adicionar reactivos de modo continuo, ya que provienen de la disolución de los electrodos. Asimismo, la invención se refiere al uso del proceso en la eliminación simultánea de la turbidez, sólidos en suspensión, Escherichia coli y de nematodos intestinales.

ES 2 395 458 A1

DESCRIPCIÓN

**PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN PARA REGENERACIÓN DE
AGUA DEPURADA**

5 La presente invención se refiere a un proceso para regenerar aguas depuradas, basado en la electrocoagulación del agua. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo de la regeneración de aguas depuradas para su reutilización, más concretamente en la eliminación de turbidez, sólidos en suspensión, *Escherichia coli* y de nematodos intestinales requerida por la legislación actual para distintas aplicaciones.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

15 La coagulación asistida electroquímicamente, o electrocoagulación (EC) es un proceso electroquímico en el que a partir de compuestos procedentes de la disolución de un ánodo, se agrupa la materia coloidal existente en un agua residual, posibilitando su conversión en sólidos suspendidos, y su separación del agua mediante técnicas convencionales de separación sólido/líquido tales como la decantación, flotación y/o filtración (Cañizares, P.; Martínez, F.; Jiménez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Coagulation and
20 Electrocoagulation of wastes polluted with colloids. Sep.Sci&Technol., 42, 2157-2175, 2007). Como consecuencia de su disolución, los ánodos van desapareciendo conforme transcurre el tratamiento, llegando un momento en el que es necesaria su reposición (ánodos de sacrificio).

25 Un reactor electroquímico para llevar a cabo un proceso de electrocoagulación, se compone básicamente de un depósito, en el que se sumergen los dos electrodos (el ánodo o electrodo de trabajo, y el cátodo o electrodo inerte), y de una fuente de alimentación a la que se conectan los electrodos (WO 01/55033 A2; WO 99/26887). Normalmente, el material
30 anódico empleado consiste en planchas de aluminio o de acero. Al establecerse una diferencia de potencial sobre los electrodos de la celda, comienzan los procesos de reducción en el cátodo (generalmente,

- conversión de los protones del agua en hidrógeno), y los de oxidación en el ánodo (generándose el ión Al^{3+} si el ánodo es de aluminio, o el Fe^{3+} , tras la oxidación del Fe^{2+} disuelto, si el ánodo es de acero). Estos iones de aluminio o hierro se hidratan rápidamente. A continuación, ocurre una serie de etapas
- 5 interrelacionadas en las que se forman hidróxidos insolubles del metal, sobre los que quedan retenidos los contaminantes, e hidroxocomplejos cargados, positiva o negativamente, que permiten la coagulación por neutralización de cargas.
- 10 Un factor importante ligado al proceso de coagulación química y electroquímica es la posibilidad de eliminar otros contaminantes, distintos de la materia coloidal. Así, las partículas generadas en estos procesos (precipitados o flóculos) tienen capacidad de adsorber otros contaminantes presentes en el agua, tales como materia orgánica y cationes metálicos o
- 15 aniones, por lo que esta tecnología también puede ser empleada para la eliminación de estos contaminantes. En este sentido, se ha descrito la eliminación de fluoruros y de nitratos. Asimismo, los precipitados y flóculos pueden unirse a especies que precipiten como consecuencia de la adición del reactivo, posibilitando así la eliminación de algunas macromoléculas
- 20 orgánicas. Ejemplos de este tipo de tratamiento son la eliminación de colorantes en el tratamiento de efluentes residuales procedentes de industrias textiles, o la eliminación de compuestos fenólicos presentes en efluentes de industrias petroquímicas. Por otra parte, en el interior de una celda electroquímica la carga de los coloides facilita su movimiento por el
- 25 campo eléctrico generado por los electrodos, y la evolución electródica de gases (oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo) genera una mezcla suave. Como consecuencia, se favorece el choque entre coloides y por tanto la floculación en el interior de la celda electroquímica sin necesidad de agitación mecánica. Al no haber elementos móviles se reducen
- 30 notablemente los gastos de mantenimiento del proceso. A este proceso se le denomina electrofloculación, y puede conseguir realizar en un reducido

espacio los mismos procesos que ocurren en volúmenes muy superiores en los procesos convencionales.

5 Asimismo, los gases generados en los electrodos pueden adherirse a la superficie de los flóculos disminuyendo la densidad del conjunto y posibilitando su separación por flotación (EP 0794157 B1; US 3969203). A este proceso se le conoce como electroflotación. La electroflotación, al igual que la electrofloculación, es un proceso secundario en cualquier proceso de electrocoagulación. Sin embargo, en determinadas ocasiones puede ser
 10 utilizado, independientemente de la electrocoagulación, para la separación por flotación de los sólidos contenidos en un agua. A pesar de las grandes ventajas que presenta este tratamiento, se han realizado pocos trabajos en los que se estudie en detalle la electroflotación como proceso de separación independiente de la electrocoagulación (Emamjomeh, M.M.; Sivakumar M.
 15 Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. Journal of Environmental Management, 90(5), 1663-1679, 2009).

20 La desinfección de aguas es un proceso importante, ya que ayuda a garantizar el empleo del agua en condiciones seguras evitando el riesgo derivado de la acción de diferentes tipos de microorganismos sobre las personas. Por este motivo, es una operación importante en la reutilización, donde existe legislación española que obliga a aplicar algún método de desinfección que garantice la eliminación de este potencial peligro antes de
 25 su uso (REAL DECRETO 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas) y en particular a conseguir la eliminación de *Escherichia coli* y nematodos intestinales. Los tratamientos electroquímicos de desinfección han sido propuestos en algunos trabajos, si bien no han sido aplicados a
 30 regeneración de aguas ni están basados en electrocoagulación sino en electrolisis. Así, se describe una alta eficiencia en la eliminación de *Escherichia coli*, Bacteriófago MS2 y/o *Artemia salina* como consecuencia de

la electrogeneración de cloro con ánodos tales como platino o aleaciones Ti/Ta. En WO2007057940-A1 se describe la desinfección y descontaminación simultánea de agua industrial en sistemas abiertos o cerrados, mediante tratamientos electroquímicos de membranas, cuyas principales ventajas son lograr una pequeña contaminación de cloro y simultáneamente una alta eficiencia en la desinfección. En este mismo campo se enmarca la patente FR2784979-A1 en la que se intenta combinar la oxidación anódica con la peroxidación catódica generando oxidantes bactericidas de larga vida a partir de la formación de radicales libres en agua contaminada, sin la necesidad de agregar sustancias en el tratamiento del agua. Son conocidos en el estado de la técnica los aspectos del diseño del equipamiento para electrodesinfección, por ejemplo se conoce un reactor electroquímico para la eliminación de contaminantes en agua, compuesto por una celda en la que una membrana polimérica está en contacto con el ánodo para llevar a cabo la oxidación o con el cátodo para las reacciones de reducción. Sin embargo, y tal y como se ha comentado con anterioridad, todos estos procesos descritos tienen base electrolítica (y pretenden la formación directa o indirecta de especies de cloro), y no de electrocoagulación.

Así pues, sería deseable proporcionar un método que no precisase la adición de agentes coagulantes externos, tales como iones de hierro y aluminio; y que fuese capaz de regenerar agua en una única etapa, eliminando a su vez los microorganismos nocivos para la salud.

25 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

De esta forma, la presente invención proporciona un método para regenerar aguas residuales depuradas basado en el empleo de electrocoagulación con ánodos con contenido en hierro y/o aluminio, que permite la eliminación simultánea de turbidez y la eliminación de *Escherichia coli* y de nematodos intestinales. Además, y debido a la baja solubilidad de los fosfatos de aluminio y de hierro, este tratamiento hace que esta tecnología sea muy

adecuada para eliminar este contaminante de las aguas, eliminación que ocurrirá simultáneamente con la electrocoagulación de la materia coloidal, en el mismo reactor. En este sentido, conviene tener claro que el tratamiento tiene que ser combinado dentro del mismo compartimento o en
5 compartimentos separados con un sistema de sedimentación-flotación y filtración, para garantizar la eliminación de los sólidos en suspensión. Por tanto, con el método de la presente invención no se precisa la adición de agentes coagulantes externos, y es capaz de regenerar agua en una única etapa, es decir, capaz de llevar a cabo la electrocoagulación y la
10 desinfección del agua de forma simultánea.

Por tanto, un aspecto de la presente invención se refiere a un proceso que comprende la electrocoagulación y desinfección de agua de microorganismos en una etapa en al menos una celda electrolítica donde el
15 material anódico comprende hierro, aluminio o una mezcla de ambos.

El término "regeneración de agua", preferiblemente "regeneración de agua depurada", se refiere a la eliminación de la turbidez del agua junto con la desinfección del agua, preferiblemente eliminando *Escherichia coli* y
20 nematodos intestinales. En el RD 1620/2007 se recogen los requisitos que ha de cumplir el agua para considerarla regenerada.

El término "desinfección de agua" se refiere a la eliminación de microorganismos de agua. Ejemplos de microorganismos incluyen, entre
25 otros *Escherichia coli* y nematodos intestinales.

El término "electrocoagulación de agua" se refiere a la coagulación asistida electroquímicamente del agua, es decir, a agrupar las partículas en suspensión del agua, de forma que se puedan filtrar y así eliminar la turbidez
30 del agua.

A lo largo de la presente invención, el término "reactor de coagulación" se refiere al lugar donde ocurre el proceso de coagulación, es decir un dispositivo en el que reaccionan las especies coagulantes con los contaminantes.

5

El término "celda electrolítica" se refiere a un reactor en el que el proceso que ocurre en su interior es activado por una fuente de fuerza electromotriz. Dicha fuente está conectada en su polo negativo a uno o varios cátodos y en su polo positivo a uno o varios ánodos. Genéricamente se conoce a los

10 ánodos y a los cátodos como electrodos. En la composición de los ánodos debe haber hierro o aluminio para que ocurran procesos de electrocoagulación.

15

El término "filtración de agua tratada" se refiere a una operación unitaria que separa de un medio líquido las partículas que contiene cuyo tamaño excede del tamaño de poro del medio filtrante utilizado.

20

El término "cámaras de sedimentación" se refiere a un dispositivo o lugar dentro de la celda electroquímica en el que las condiciones de movilidad son adecuadas para permitir que las partículas formadas durante el proceso de electrocoagulación decanten por acción de la fuerza de la gravedad.

25

El término "cámaras de flotación" se refiere a un dispositivo o lugar dentro de la celda electroquímica en el que las microburbujas de hidrógeno y oxígeno generadas durante las reacciones de reducción y oxidación de aguas se adhieren a la superficie de contaminantes particulados y se favorece su elevación hasta la superficie.

30

Los términos "separadores porosos", "diafragmas" o "membranas" se refieren a medios físicos que posibilitan la separación de compartimentos anódicos y catódicos en un reactor electroquímico, favoreciendo que los

procesos que se desarrollan en cada uno de los electrodos no se vean interferidos por los que se desarrollan en el otro.

5 El término "cátodo" es el material conductor de la electricidad que se conecta al polo negativo de una fuente de fuerza electromotriz. No existe limitación en el material a utilizar en el proceso que pretendemos patentar. Ejemplos de materiales que componen un cátodo son, entre otros, diamante conductor de electricidad, grafito, zirconio, acero inoxidable y otros metales o materiales conductores de la electricidad.

10

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, caracterizado porque el proceso se puede llevar a cabo en modo continuo o discontinuo.

15

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, caracterizado porque comprende una etapa de eliminación de sólidos.

20

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, donde la etapa de eliminación de sólidos se lleva a cabo mediante sedimentación y/o flotación.

25

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, donde al menos se produce una filtración del agua obtenida en la electrocoagulación.

30

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, donde la filtración del agua obtenida en la electrocoagulación se lleva a cabo mediante filtros con un tamaño máximo de poro inferior a 50 micrómetros.

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, donde el tamaño máximo de poro es de entre 15 y 20 micrómetros.

5 En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, donde el tamaño máximo de poro es de 15 micrómetros.

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, donde las celdas electrolíticas se mantienen a una densidad de corriente de entre 0,01 y 5000 mA.cm⁻².

10

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, donde la densidad de corriente es de entre 0,1 y 100 mA.cm⁻².

15

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, donde la presión del proceso es de entre 0,01 y 200 bar.

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, donde la presión es atmosférica, y preferiblemente de entre 0,9 y 1 bar.

20

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, donde la celda electrolítica comprende un cátodo que se selecciona de entre de diamante conductor de electricidad, grafito, zirconio, acero inoxidable, u otros metales o materiales conductores de la electricidad.

25

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, caracterizado porque la celda electrolítica además comprende separadores del ánodo y del cátodo.

30

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, donde los separadores son porosos, diafragmas o membranas.

- 5 En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, para regenerar agua.

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, para regenerar agua residual depurada.

10

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, donde:

al menos se produce una filtración del agua obtenida en la electrocoagulación; y

- 15 la presión del proceso es de entre 0,01 y 200 bar, y preferiblemente es de entre 0,9 y 1 bar.

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, donde:

- 20 al menos se produce una filtración del agua obtenida en la electrocoagulación; y

las celdas electrolíticas se mantienen a una densidad de corriente de entre 0,01 y 5000 mA.cm⁻², y preferiblemente de entre 0,1 y 100 mA.cm⁻².

- 25 En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, donde:

al menos se produce una filtración del agua obtenida en la electrocoagulación;

- 30 las celdas electrolíticas se mantienen a una densidad de corriente de entre 0,01 y 5000 mA.cm⁻², y preferiblemente de entre 0,1 y 100 mA.cm⁻²; y

la presión del proceso es de entre 0,01 y 200 bar, y preferiblemente es de entre 0,9 y 1 bar.

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, caracterizado porque comprende una etapa de eliminación de sólidos, donde:

5 la etapa de eliminación de sólidos se lleva a cabo mediante sedimentación y/o flotación; y
al menos se produce una filtración del agua obtenida en la electrocoagulación.

10 En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, caracterizado porque comprende una etapa de eliminación de sólidos, donde:

la etapa de eliminación de sólidos se lleva a cabo mediante sedimentación y/o flotación;

15 al menos se produce una filtración del agua obtenida en la electrocoagulación; y

la celda electrolítica comprende un cátodo que se selecciona de entre de diamante conductor de electricidad, grafito, zirconio, acero inoxidable, u otros metales metales o materiales conductores de la electricidad.

20

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, caracterizado porque comprende una etapa de eliminación de sólidos, donde:

la etapa de eliminación de sólidos se lleva a cabo mediante sedimentación y/o flotación;

25

al menos se produce una filtración del agua obtenida en la electrocoagulación; y

las celdas electrolíticas se mantienen a una densidad de corriente de entre 0,01 y 5000 mA.cm⁻², y preferiblemente de entre 0,1 y 100 mA.cm⁻².

30

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, caracterizado porque comprende una etapa de eliminación de sólidos, donde:

5 la etapa de eliminación de sólidos se lleva a cabo mediante sedimentación y/o flotación;

al menos se produce una filtración del agua obtenida en la electrocoagulación;

las celdas electrolíticas se mantienen a una densidad de corriente de entre 0,01 y 5000 mA.cm⁻², y preferiblemente de entre 0,1 y 100 mA.cm⁻²; y

10 la celda electrolítica comprende un cátodo que se selecciona de entre de diamante conductor de electricidad, grafito, zirconio, acero inoxidable, u otros metales metales o materiales conductores de la electricidad.

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, donde:

15 caracterizado porque comprende una etapa de eliminación de sólidos, donde:

la etapa de eliminación de sólidos se lleva a cabo mediante sedimentación y/o flotación;

20 al menos se produce una filtración del agua obtenida en la electrocoagulación; y

la presión del proceso es de entre 0,01 y 200 bar, y preferiblemente es de entre 0,9 y 1 bar.

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, donde:

caracterizado porque comprende una etapa de eliminación de sólidos, donde:

25 la etapa de eliminación de sólidos se lleva a cabo mediante sedimentación y/o flotación;

30 al menos se produce una filtración del agua obtenida en la electrocoagulación;

la presión del proceso es de entre 0,01 y 200 bar, y preferiblemente es de entre 0,9 y 1 bar; y

la celda electrolítica comprende un cátodo que se selecciona de entre de diamante conductor de electricidad, grafito, zirconio, acero inoxidable, u
5 otros metales metales o materiales conductores de la electricidad.

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, caracterizado porque comprende una etapa de eliminación de sólidos, donde:

10 la etapa de eliminación de sólidos se lleva a cabo mediante sedimentación y/o flotación;

al menos se produce una filtración del agua obtenida en la electrocoagulación;

15 las celdas electrolíticas se mantienen a una densidad de corriente de entre 0,01 y 5000 mA.cm⁻², y preferiblemente de entre 0,1 y 100 mA.cm⁻²; y

la presión del proceso es de entre 0,01 y 200 bar, y preferiblemente es de entre 0,9 y 1 bar.

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, caracterizado porque comprende una etapa de eliminación de sólidos, donde:

20 la etapa de eliminación de sólidos se lleva a cabo mediante sedimentación y/o flotación;

al menos se produce una filtración del agua obtenida en la electrocoagulación;

25 las celdas electrolíticas se mantienen a una densidad de corriente de entre 0,01 y 5000 mA.cm⁻², y preferiblemente de entre 0,1 y 100 mA.cm⁻²;

la presión del proceso es de entre 0,01 y 200 bar, y preferiblemente es de entre 0,9 y 1 bar; y

30 la celda electrolítica comprende un cátodo que se selecciona de entre de diamante conductor de electricidad, grafito, zirconio, acero inoxidable, u otros metales metales o materiales conductores de la electricidad.

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, caracterizado porque comprende una etapa de eliminación de sólidos, donde:

- 5 la etapa de eliminación de sólidos se lleva a cabo mediante sedimentación y/o flotación;
al menos se produce una filtración del agua obtenida en la electrocoagulación;
las celdas electrolíticas se mantienen a una densidad de corriente de entre
10 0,01 y 5000 mA.cm⁻², y preferiblemente de entre 0,1 y 100 mA.cm⁻²;
la presión del proceso es de entre 0,01 y 200 bar, y preferiblemente es de entre 0,9 y 1 bar;
la celda electrolítica comprende un cátodo que se selecciona de entre de diamante conductor de electricidad, grafito, zirconio, acero inoxidable, u
15 otros metales metales o materiales conductores de la electricidad; y
la celda electrolítica además comprende separadores del ánodo y del cátodo.

En otra realización la invención se refiere al proceso mencionado anteriormente, caracterizado porque comprende una etapa de eliminación de
20 sólidos, donde:

- la etapa de eliminación de sólidos se lleva a cabo mediante sedimentación y/o flotación;
al menos se produce una filtración del agua obtenida en la
25 electrocoagulación;
las celdas electrolíticas se mantienen a una densidad de corriente de entre 0,01 y 5000 mA.cm⁻², y preferiblemente de entre 0,1 y 100 mA.cm⁻²;
la presión del proceso es de entre 0,01 y 200 bar, y preferiblemente es de entre 0,9 y 1 bar;
30 la celda electrolítica comprende un cátodo que se selecciona de entre de diamante conductor de electricidad, grafito, zirconio, acero inoxidable, u otros metales metales o materiales conductores de la electricidad;

la celda electrolítica además comprende separadores del ánodo y del cátodo; y

los separadores son porosos, diafragmas o membranas.

- 5 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos
10 y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCION DE LA FIGURA

- 15 **FIG. 1.-** Muestra un esquema de realización del proceso de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- Como se ha mencionado anteriormente la presente invención se centra en
20 un método para regenerar aguas residuales depuradas, basado en el empleo de electrocoagulación con ánodos con contenido en hierro y/o aluminio, que permite la eliminación simultánea de turbidez y la eliminación de *Escherichia coli* y de nematodos intestinales con gran eficiencia. Además, y debido a la baja solubilidad de los fosfatos de aluminio y de hierro, este
25 tratamiento hace que esta tecnología sea muy adecuada para eliminar este contaminante de las aguas, eliminación que ocurrirá simultáneamente con la electrocoagulación de la materia coloidal, en el mismo reactor. En este sentido, conviene tener claro que el tratamiento tiene que ser combinado dentro del mismo compartimento o en compartimentos separados con un
30 sistema de sedimentación-flotación y filtración, para garantizar la eliminación de los sólidos en suspensión.

La presente invención se refiere a un nuevo método para la regeneración de aguas depuradas sin la necesidad de añadir agentes activadores coagulantes que contengan hierro, aluminio o mezclas de los mismos, y a las instalaciones necesarias para llevar a cabo dicho método.

5

Para su aplicación se requiere una celda electroquímica (o de un conjunto de celdas) en las que cada unidad está dotada de un ánodo con contenido en hierro y/o aluminio, y de un cátodo cuya naturaleza no se vea significativamente afectada por los productos de reacción (diamante conductor de electricidad, grafito, zirconio, metales nobles, acero inoxidable, etc.) o que pueda producir agentes coagulantes (con contenido en hierro o aluminio). El proceso puede ser realizado en modo de operación continuo o discontinuo, en una única celda o en varias celdas electrolíticas. En cada celda unitaria se pueden utilizar (o no) separadores porosos, diafragmas o membranas para compartimentar la zonas anódica y catódica, aunque no es necesario. Los electrodos pueden ser monopolares o bipolares, y no existe limitación en cuanto a su geometría ni a su formato (bi o tridimensionales). El compartimento de dosificación y de separación de la celda electroquímica pueden encontrarse unidos o separados. Un esquema indicativo de la invención, que no pretende ser limitativa de su alcance se muestra en la Figura 1.

10

El agua depurada entra en el tanque de recirculación (1), que posteriormente pasa a la celda electroquímica (3) mediante el uso de al menos una bomba (2). Estas bombas son equipos de impulsión de fluidos para recircular el líquido en tratamiento. El agua a regenerar se introduce en la celda (3) sin necesidad de adicionar reactivos o de modificar el pH. La densidad de corriente empleada para garantizar un proceso de elevada eficiencia debe ser inferior a 100 A m^{-2} , aunque el proceso es también viable a densidades de corriente superiores. La desinfección se basa en las fuertes condiciones oxidativas generadas en la superficie del ánodo, que dan lugar a la aparición de numerosos compuestos oxidantes, y en el atrapamiento de los organismos patógenos en los flóculos en crecimiento.

15

20

25

30

En la celda electroquímica(3) es donde se dosifica el reactivo coagulante al agua en tratamiento por disolución electroquímica del ánodo y, al mismo tiempo, se producen microburbujas, está unida una fuente de alimentación o
5 rectificador de corriente alterna (4) de 220 V o 380 V.

En el compartimento de separación (5) se producen los procesos de floculación, sedimentación y flotación a partir de (los reactivos generados en la celda electroquímica, donde por el conducto (6) se separa el fango
10 flotado, y por el conducto (7) el fango sedimentado.

El flujo de agua tratada que sale del compartimento (5) pasa al sistema de filtración (8), mediante el uso de la menos una bomba (2`) utilizada para vencer la perdida de carga del filtro. Del sistema de filtración (8) es por
15 donde sale el agua regenerada.

La eliminación de turbidez en la formación de flóculos de gran tamaño, como se ha descrito, son separados por sedimentación-flotación y/o filtración. La combinación de todas estas tecnologías en un único proceso y su aplicación
20 a la regeneración de aguas depuradas resumen el proceso de la presente invención.

EJEMPLOS

25 A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores.

En los mismos se ha aplicado la tecnología sobre el agua de dos poblaciones reales distintas, denominadas genéricamente Población 1 y
30 Población 2.

Ejemplo 1

Regeneración de un agua depurada con electrodos de hierro

5 Se ha realizado la regeneración de un agua procedente del clarificador de una Estación Depuradora de Aguas Residuales utilizando una celda electroquímica de paso simple con un ánodo y un cátodo de hierro conectados monopolarmente, y, a su vez, conectada hidráulicamente con un tanque de volumen 2.000 mL, con el que continuamente se recircula el agua en tratamiento, operando en régimen de funcionamiento discontinuo. El

10 caudal de la bomba de recirculación es de 21 l/h. Los electrodos utilizados han sido un ánodo de hierro y de un cátodo de acero inoxidable. Ambos electrodos tienen una superficie de 78 cm². El agua residual depurada empleada procede de la EDAR de una población de unos 50.000 h.e. (Población 1) y ha sido obtenida en el efluente del clarificador secundario. La

15 densidad de corriente aplicada ha sido de 1,3 mA cm⁻². El potencial medio de celda resultante fue de 3,0 V. En la Tabla 1 se muestra en función del tiempo: la potencia eléctrica consumida, la dosis de hierro generada, y los principales resultados del proceso de regeneración, pudiendo constatarse la eficacia del proceso.

20

Tabla 1.Regeneración con electrocoagulación de hierro de efluente del clarificador de la EDAR de Población 1

t	Pot	Fe	E.coli	N	T	SS	DQO	Cond	pH	P	N₂
0	0	0,06	9,550	2.860	1,3	10	43	2,91	7,4	1,17	11,9
4	0,01	0,24	8,025	0	1,2	0	30	2,79	7,1	0,86	10,7
10	0,025	0,60	4.575	0	1,1	0	24	2,79	7,1	0,47	10,1
20	0,05	1,31	1,460	0	1,1	0	20	2,89	7,3	0,38	9,7
30	0,075	1,72	1,210	0	1,0	0	18	2,86	7,4	0,29	8,85
40	0,1	1,78	65	0	0,9	0	15	2,85	7,5	0,26	8,05
70	0,175	2,30	10	0	0,6	0	15	2,83	7,6	0,18	7,8

t = tiempo electrolisis (minutos)

Pot = potencia eléctrica aplicada (kWh m⁻³)

Fe = hierro dosificado (mM)

E.coli = Escherichia Coli (UFC /100 mL)

5 N = Nemátodos intestinales (huevos /10L)

T = Turbidez (UNT)

SS = SS (ppm)

DQO = DQO (ppm)

Cond = conductividad (mS cm⁻¹)

10 pH = pH (unidades)

P = Fósforo total (ppm)

N₂ = Nitrógeno total (ppm)

Ejemplo 2

15 Regeneración de agua depurada con electrodos de aluminio

Igual instalación experimental y condiciones de operación que en el caso anterior con la excepción de que se sustituyen los electrodos de hierro por electrodos de aluminio. El tratamiento regenerativo se aplica a un agua residual depurada diferente (Población 2, con un tamaño aproximado de 20 25.000 h.e.), a fin de comprobar robustez del método. Se observan resultados similares a los obtenidos en el Ejemplo 1.

25 Tabla 2. Regeneración con electrocoagulación de aluminio de efluente del clarificador de la EDAR de Población 2.

t	Pot	Al	E.coli	N	T	SS	DQO	Cond	pH	P	N ₂
0	0	0	18.000	2.000	2,1	15	22	1,95	7,7	0,80	6
4	0,01	1,05	1,800	0	0,8	0	16	2,10	7,6	0,20	4,91
20	0,05	3,80	80	0	0,6	0	14	2,10	7,8	0,10	4,36
40	0,10	8,50	0	0	0,5	0	11	2,10	7,8	0,04	3,82
70	0,175	14,8	0	0	0,4	0	6	2,10	7,8	0,01	3,27

Al = aluminio dosificado (mM)

Ejemplo 3

5 Comparación de resultados obtenidos en la regeneración electroquímica con electrocoagulación y la tecnología convencional de coagulación

10 Igual instalación experimental y condiciones de operación que en el caso anterior para la dosificación electroquímica de hierro. En el caso de la coagulación convencional, esta se realiza añadiendo FeCl₃ por bombeo a la entrada del depósito de una celda electroquímica a la que se le han desmontado los electrodos. El agua residual depurada estudiada proviene del clarificador de la Población 2. Se comprueba que el proceso convencional de coagulación no implica la desinfección de las aguas regeneradas, ya que no consigue eliminar la Escherichia Coli. También se observa el efecto regulador del pH del proceso electroquímico (cambio de 15 +0,3 unidades frente a las -1,5 del proceso convencional)

Tabla 3. Regeneración mediante electrocoagulación con electrodos de hierro de efluente del clarificador de la EDAR de Población 2

Fe	E.coli	N	T	SS	DQO	Cond	pH	P	N ₂
0	18.000	2.300	2,1	15	22,0	1,95	7,8	0,80	6,0
0,24	1,500	0	0,7	0	20,0	2,02	7,8	0,15	5,3
1,315	100	0	0,7	0	18,0	1,94	7,9	0,11	5,1
1,78	0	0	0,7	0	9,0	1,93	8,0	0,10	5,0
2,3	0	0	0,5	0	7,0	1,93	8,1	0,00	5,0

Tabla 4. Regeneración mediante coagulación con sales de hierro de efluente del clarificador de la EDAR de la Población 2

Fe	E.coli	N	T	SS	DQO	Cond	pH	P	N₂
0	18.000	2.300	2,1	15	22,0	1,95	7,8	0,80	6,0
0,18	18.000	0	1,6	0	17,6	2,00	7,5	0,20	6,0
0,45	18.000	0	1,4	0	11,0	2,00	7,4	0,17	6,0
0,9	18.000	0	1,2	0	5,9	2,01	7,2	0,10	5,3
1,8	18.000	0	0,8	0	0,7	2,04	6,9	0,05	6,0
3,6	18.000	0	0,8	0	0,7	2,12	6,3	0,03	5,0

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un proceso que comprende la electrocoagulación y desinfección de agua de microorganismos en una etapa en al menos una celda electrolítica donde el material anódico comprende hierro, aluminio o una mezcla de ambos.
- 2.- El proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el proceso se puede llevar a cabo en modo continuo o discontinuo.
- 10 3.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque comprende una etapa de eliminación de sólidos.
- 4.- El proceso según la reivindicación anterior, donde la etapa de eliminación de sólidos se lleva a cabo mediante sedimentación y/o flotación.
- 15 5.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde al menos se produce una filtración del agua obtenida en la electrocoagulación.
- 20 6.- El proceso según la reivindicación 5, donde la filtración del agua obtenida en la electrocoagulación se lleva a cabo mediante filtros con un tamaño máximo de poro inferior a 50 micrómetros.
- 7.- El proceso según la reivindicación 6, donde el tamaño máximo de poro es de entre 15 y 20 micrómetros.
- 25 8.- El proceso según la reivindicación 7, donde el tamaño máximo de poro es de 15 micrómetros.
- 30 9.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde las celdas electrolíticas se mantienen a una densidad de corriente de entre 0,01 y 5000 mA.cm⁻².

- 10.- El proceso según la reivindicación 9, donde la densidad de corriente es de entre 0,1 y 100 mA.cm⁻².
- 5 11.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la presión del proceso es de entre 0,01 y 200 bar.
- 12.- El proceso según la reivindicación 11, donde la presión es de entre 0,9 y 1 bar.
- 10 13.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la celda electrolítica comprende un cátodo que se selecciona de entre de diamante conductor de electricidad, grafito, zirconio, acero inoxidable, u otros metales metales o materiales conductores de la electricidad.
- 15 14.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la celda electrolítica además comprende separadores del ánodo y del cátodo.
- 20 15.- El proceso según la reivindicación 14, donde los separadores son porosos, diafragmas o membranas.
- 16.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 para regenerar agua.
- 25 17.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 para regenerar agua residual depurada.

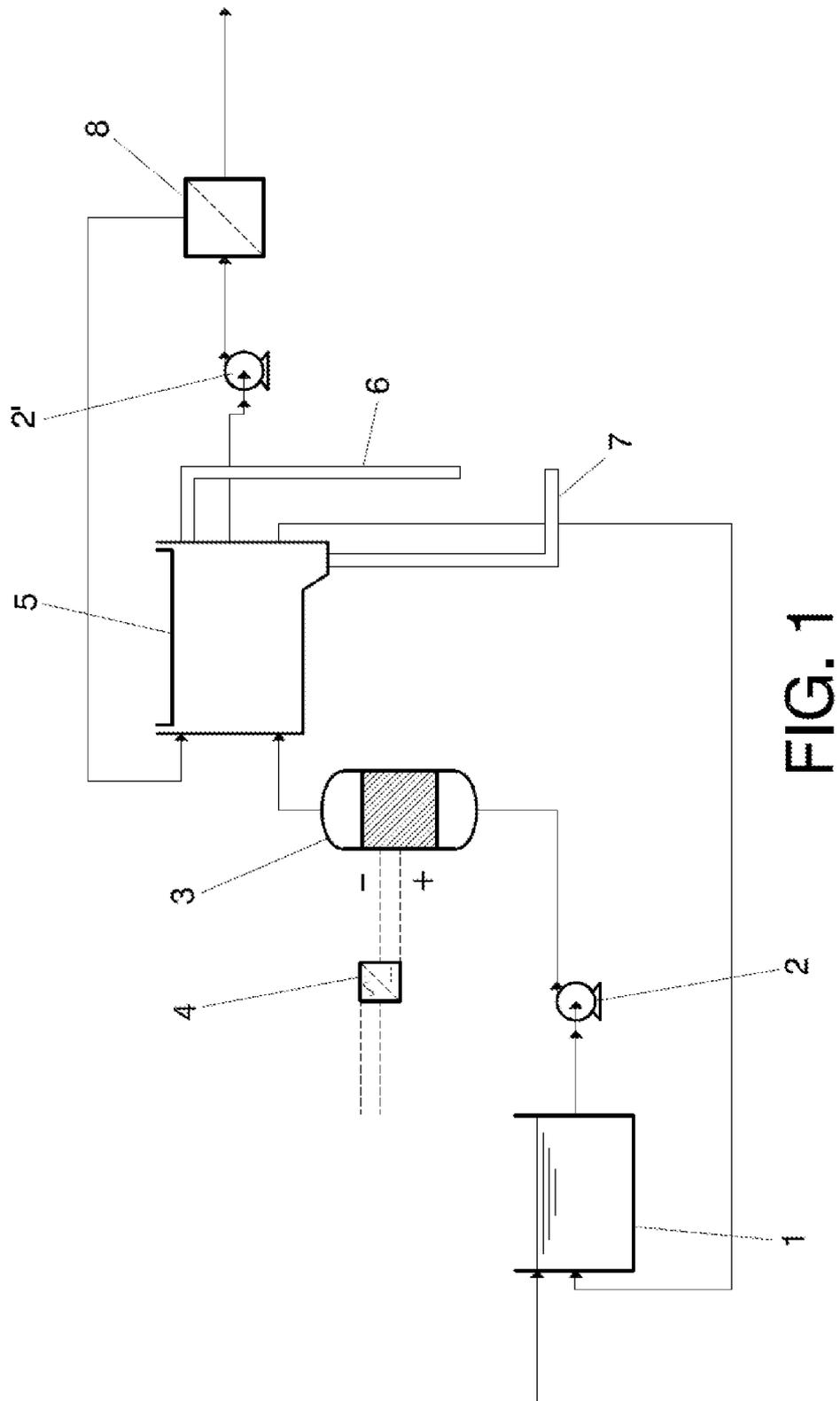


FIG. 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201130737

②② Fecha de presentación de la solicitud: 09.05.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C02F1/463** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2008/0223731 A1 (LEE) 18.09.2008, Párrafos [0002],[0004], [0005], [0033], [0037], [0050] y [0075].	1-17
X	GB 2449724 A (ENVA IRELAND LTD) 03.12.2008, Página10, líneas 8-11; página 13, línea 22-página 14, línea 13; página 14, línea 16-página 15, línea 9 y página 23, líneas 14-15 y 18-22; reivindicación 1.	1-17
X	WO 2007/003003 A1 (RESEARCH WATER PTY LTD) 11.01.2007, Página 4, líneas 27-28; página 20, líneas 5-8 y 14-15.	1-17
A	GB 2440139 A (JOHN BOSTOCK) 23.01.2008, Página 1, líneas 8-12; página 1, línea 22-página 2, línea 8; página 4, líneas 6-9 y página 6, líneas 11-15.	1-17
A	EP 1995221 A1 (SIMA 11 S.L.) 26.11.2008, Párrafos [0012], [0052] y ejemplo 1.	1-17

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
17.12.2012

Examinador
S. González Peñalba

Página
1/5

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C02F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 17.12.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 5-12	SI
	Reivindicaciones 1-4, 13-17	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-17	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2008/0223731 A1 (LEE)	18.09.2008
D02	GB 2449724 A (ENVA IRELAND LTD)	03.12.2008
D03	WO 2007/003003 A1 (RESEARCH WATER PTY LTD)	11.01.2007
D04	GB 2440139 A (JOHN BOSTOCK)	23.01.2008
D05	EP 1995221 A1 (SIMA 11 S.L.)	26.11.2008

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La presente solicitud de patente, tal y como ha sido presentada, hace referencia a un procedimiento para la regeneración de aguas depuradas que comprende una etapa de electrocoagulación de agua en celdas electroquímicas con ánodos con contenido en hierro, aluminio o mezclas de los mismos, en un único proceso y sin necesidad de adicionar reactivos de modo continuo, ya que provienen de la disolución de los electrodos (reivindicación 1). El procedimiento puede realizarse de modo continuo o discontinuo (reivindicación 2). Comprende una etapa de eliminación de sólidos (reivindicación 3), que se lleva a cabo mediante sedimentación y/o flotación (reivindicación 4). Además, se produce una filtración del agua obtenida en la electrocoagulación (reivindicación 5) que se lleva a cabo mediante filtros con un tamaño máximo de poro inferior a 50 micrómetros (reivindicaciones 6-8). Las celdas electrolíticas se mantienen a una densidad de corriente de entre 0,01 y 5000 mA.cm⁻² (reivindicaciones 9 y 10). La presión del procedimiento se encuentra comprendida entre 0,01 y 200 bar (reivindicaciones 11 y 12). La celda electrolítica comprende un cátodo que se selecciona de entre diamante conductor de electricidad, grafito, zirconio, acero inoxidable u otros metales o materiales conductores de la electricidad (reivindicación 13). La celda electrolítica comprende además separadores del ánodo y del cátodo (reivindicación 14) que son porosos, diafragmas o membranas (reivindicación 15). El procedimiento se utiliza para regenerar agua (reivindicación 16), concretamente agua residual depurada (reivindicación 17).

NOVEDAD Y ACTIVIDAD INVENTIVA ARTS. 6 Y 8 DE LA LP

El documento D01 hace referencia a un dispositivo y procedimiento de electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales. Las aguas residuales pueden contener entre otros contaminantes compuestos orgánicos, partículas, micropartículas, microorganismos tales como virus y bacterias y metales disueltos (véase párrafo [0002]). Dicho procedimiento sirve para la eliminación de patógenos (véase párrafo [0050]). El procedimiento de electrocoagulación puede llevarse a cabo de manera continua (véase párrafo [0033]). Existe también una etapa de separación de flóculos (véase párrafo [0046]). Los electrodos se encuentran separados por separadores (véase párrafo [0037]) y el ánodo y cátodo pueden ser de acero, aluminio o hierro (véase párrafos [0004], [0005] y [0075]).

El documento D02 trata sobre una celda de electrocoagulación que comprende una cámara de reacción en la que se disponen un primer y segundo conjunto de electrodos, de manera que el primer conjunto de electrodos está intercalado con el segundo conjunto de electrodos y presenta también un casquillo eléctricamente conductor entre cada par de electrodos adyacentes del mismo conjunto (véase reivindicación 1). Se utiliza para eliminar contaminantes tales como metales, sólidos, patógenos, y otras sustancias no deseables. En dicha electrocoagulación se introducen cationes metálicos in situ usando ánodos protectores fungibles, normalmente de aluminio o hierro (véase página 23, líneas 14-15 y página 14, línea 16-página 15, línea 9). Además, el procedimiento puede ser continuo o discontinuo (véase página 13, línea 22-página 14, línea 13). Se produce también un efecto de flotación que retira los contaminantes coagulados (véase página 23, líneas 18-22). Por último, los conjuntos de electrodos primero y segundo se mantienen en relación separada y paralela con respecto al otro mediante separadores no conductores (véase página 10, líneas 8-11).

El documento D03 hace referencia a un aparato portátil para electrocoagulación para tratar aguas contaminadas que comprende dos electrodos. Dichos electrodos se pueden encontrar separados uno del otro por un separador aislante (véase página 4, líneas 27-28). El ánodo puede ser de aluminio o hierro (véase página 20, líneas 5-8) y el cátodo puede ser de acero inoxidable (véase página 20, líneas 14-15).

El documento D04 se refiere a una unidad de electrocoagulación para separar de un fluido contaminantes, tales como iones metálicos, sólidos suspendidos, compuestos orgánicos disueltos, hidrocarburos, colorantes y fosfatos (véase página 1, líneas 8-12). Dicha unidad de electrocoagulación comprende una cámara de electrodo y un módulo de electrodo desmontable. Los electrodos pueden ser de aluminio, acero, acero inoxidable, etc (véase página 4, líneas 6-9). Presenta también una unidad de separación donde se lleva a cabo la decantación (véase página 6, líneas 11-15). Y por último este procedimiento es una alternativa a la adición de productos químicos para la eliminación de contaminantes en un fluido (véase página 1, líneas 22- página 2, línea 8).

El documento D05 describe un método y aparato para el tratamiento de aguas o líquidos residuales que incluye una primera etapa de pretratamiento electroquímico y una segunda etapa de electrocoagulación-floculación y subsiguiente separación de la materia sólida floculada. Los materiales del ánodo y cátodo de la etapa electroquímica se seleccionan según la naturaleza de las sustancias contaminantes (véase párrafo [0012]) y los de la etapa de electrocoagulación-floculación pueden ser de aluminio, hierro u otros, o cualquier aleación que permita la generación de hidróxidos metálicos que coagulen los contaminantes y produzcan flóculos (véase párrafo [0052]). La materia contaminante puede ser aguas o líquidos residuales con alto contenido en sólidos, bacterias, grasa, nitrógeno y amonio (véase ejemplo 1).

Por lo tanto, a la vista de los documentos citados del estado de la técnica, la presente solicitud de patente según ha sido redactada, carece de novedad y actividad inventiva en sus reivindicaciones 1-4,13-17, debido a que se han encontrado procedimientos de electrocoagulación para la desinfección de aguas de microorganismos (véase documentos D01 y D02), que se llevan a cabo en celdas electroquímicas con ánodos de aluminio o hierro y cátodos de acero inoxidable u otros metales o materiales conductores de la electricidad (véase documentos D01-D04). Además, los procedimientos encontrados pueden llevarse a cabo de manera continua o discontinua (véase documentos D01 y D02), presentan etapas de eliminación de sólidos por flotación (véase documentos D01, D02, D04 y D05) y también separadores del ánodo y cátodo (véase documentos D01, D02 y D03). En relación a las reivindicaciones 5-8 resulta evidente para un experto en la materia la utilización de filtros para llevar a cabo la filtración del agua, ya que son elementos ampliamente utilizados en la depuración de aguas y no se refleja en la presente solicitud de patente que estos filtros y su tamaño de poro produzcan un efecto sorprendente en relación con el estado de la técnica, y los mismo se puede decir de las reivindicaciones 9-12, en las que se utilizan unas densidades de corriente y presiones concretas que no parecen producir un efecto sorprendente sobre las utilizadas en el estado de la técnica. Por todo ello, las reivindicaciones 1-4,13-17 carecen de novedad y actividad inventiva según los artículos 6 y 8 de la LP y las reivindicaciones 5-12 carecen de actividad inventiva según el artículo 8 de la LP.