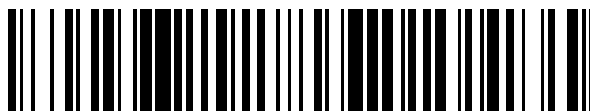


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 411 379**

51 Int. Cl.:

B01D 61/16 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2007** **E 07784514 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2013** **EP 2059332**

54 Título: **Método de eliminación de metales pesados de aguas residuales industriales usando membranas de ultrafiltración o microfiltración sumergidas**

30 Prioridad:

07.09.2006 US 516843

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

05.07.2013

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)
1601 WEST DIEHL ROAD
NAPERVILLE, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

**MUSALE, DEEPAK, A. y
JOHNSON, BRIAN, S.**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 411 379 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 eliminación de metales pesados de aguas residuales industriales usando membranas de ultrafiltración o microfiltración sumergidas

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a un método de eliminación de metales pesados de aguas residuales industriales por medio del uso de un sistema de membranas de ultrafiltración o microfiltración sumergidas.

Antecedentes

- Debido a los reglamentos medioambientales estrictos y/o a la escasez de agua, las industrias tienen que eliminar metales pesados de sus aguas residuales antes de su vertido o reutilización. La mayoría de las aguas residuales se tratan mediante químicas de DTC/TTC como productos básicos o compuestos de DTC poliméricos de especialidad y a continuación se separan los metales precipitados en un clarificador. En los últimos años, se están usando cada vez más membranas de ultrafiltración (UF) o microfiltración (MF) para la separación de sólido-líquido en lugar de clarificadores, debido a que los procedimientos de membranas de UF/MF son mucho más compactos y dan como resultado aguas con mucha mejor calidad que los clarificadores; específicamente casi no hay sólidos suspendidos y hay una turbidez insignificante. El permeado por UF o MF puede reutilizarse con o sin ningún tratamiento adicional, dependiendo del propósito de la reutilización. Por tanto, cuando se tratan las aguas residuales industriales con quelantes poliméricos y se filtran posteriormente a través de membranas de UF o MF dan como resultado una eliminación de metales alta y también flujos de membrana superiores que los de los tratados con químicas de DTC/TTC/TMT como productos básicos.

- Aunque se han usado procedimientos de UF o MF de flujo transversal para esta aplicación, el coste de funcionamiento de estos procedimientos habitualmente es alto debido a la alta energía de flujo transversal requerida para minimizar la incrustación de membrana. En la última década más o menos, se han usado satisfactoriamente membranas de UF y MF sumergidas para la aplicación de separación de niveles altos de sólidos suspendidos tal como en los biorreactores de membrana (MBR) o aplicaciones de niveles bajos de sólidos suspendidos tales como el tratamiento de agua no tratada y el tratamiento terciario. Las membranas sumergidas funcionan a flujos bajos (10-60 LMH) en estas aplicaciones, ya que las membranas adquieren incrustaciones a flujos superiores. Para minimizar las incrustaciones de la membrana, se usa aireación para limpiar la superficie de membrana, o bien de manera continua (por ejemplo en MBR) o bien de manera intermitente (por ejemplo en MBR, agua no tratada y tratamiento terciario). Por tanto, es de interés adaptar estos sistemas de membranas sumergidas de coste de funcionamiento relativamente bajo para otras aplicaciones de niveles altos de sólidos tales como la eliminación de metales pesados conjuntamente con quelantes poliméricos, que funcionan como agentes complejantes de metales así como potenciadores de flujo de membrana. La aplicación de quelantes poliméricos en sistemas de filtración se comenta en las patentes estadounidenses n.ºs 5.346.627 y 6.258.277.

- El documento US 5.510.040 da a conocer la eliminación de selenio del agua mediante complejación con un polímero preparado haciendo reaccionar un polímero de condensación de dicloruro de etileno-amoniaco con disulfuro de carbono.

El documento US 5.372.726 se refiere a compuestos para el tratamiento de agua contaminada por iones metálicos que pueden obtenerse mediante la reacción de hidróxido de potasio o sodio en disolución acuosa con tiocarbamida e hiposulfato de potasio o sodio.

- El documento US 5.346.627 se refiere a un método para eliminar metales de una corriente de fluido. El método implica tratar la corriente de fluido con polímero de dicloruro de etileno-amoniaco soluble en agua que contiene grupos de sal de ditiocarbamato para formar un complejo con los metales. La corriente de fluido se somete posteriormente a una etapa de filtración.

Sumario de la invención

- La presente invención proporciona un método de eliminación de uno o más metales pesados de aguas residuales industriales mediante el uso de un procedimiento de separación por membranas que comprende las etapas según la reivindicación 1.

Breve descripción de los dibujos

- La figura 1 ilustra un esquema de un procedimiento general para procesar aguas residuales industriales que contienen metales pesados, que incluye una membrana de microfiltración/membrana de filtración sumergidas así como una membrana adicional para el procesamiento del permeado procedente de dicha membrana de microfiltración/membrana de ultrafiltración sumergidas.

La figura 2 muestra la TMP como función del flujo para aguas residuales industriales tratadas que contienen 15 ppm de Cu⁺⁺.

La figura 3 muestra la TMP como función del flujo para aguas residuales industriales tratadas que contienen 773 ppm de Cu^{++} .

La figura 4 muestra la TMP como función del tiempo y la concentración en volumen para aguas residuales simuladas que contienen 100 ppm de Cu^{++} .

5 Descripción detallada de la invención

Definiciones de términos:

"UF" significa ultrafiltración.

"MF" significa microfiltración.

"DTC" significa ditiocarbamato de dimetilo.

10 "TTC" significa tritiocarbonato.

"TMT" significa trimercaptotriazina.

"TMP" significa presión transmembrana.

"LMH" significa litros por metros² por hora.

15 "Eliminadores de quelantes" significa compuestos que pueden complejarse con quelantes. Estos eliminadores están habitualmente, pero sin limitarse a, en forma de sal.

"Membrana sumergida" significa una membrana que está sumergida completamente bajo el cuerpo de líquido que va a filtrarse.

"Quelante polimérico" significa una molécula polimérica que reacciona y/o se compleja con metales pesados.

20 "Polímero anfótero" significa un polímero derivado tanto de monómeros catiónicos como de monómeros aniónicos y posiblemente de otro(s) monómero(s) no iónico(s). Los polímeros anfóteros pueden tener una carga neta positiva o negativa. El polímero anfótero también puede derivarse de monómeros zwitteriónicos y monómeros catiónicos o aniónicos y posiblemente de monómeros no iónicos. El polímero anfótero es soluble en agua.

25 "Polímero catiónico" significa un polímero que tiene una carga global positiva. Los polímeros catiónicos de esta invención se preparan polimerizando uno o más monómeros catiónicos, copolimerizando uno o más monómeros no iónicos y uno o más monómeros catiónicos, condensando epíclorhidrina y una diamina o poliamina o condensando dicloruro de etileno y amoníaco o formaldehído y una sal de amina. El polímero catiónico es soluble en agua.

30 "Polímero zwitteriónico" significa un polímero compuesto de monómeros zwitteriónicos y posiblemente de otro(s) monómero(s) no iónico(s). En los polímeros zwitteriónicos, todas las cadenas de polímero y los segmentos dentro de esas cadenas son eléctricamente neutros de manera rigurosa. Por tanto, los polímeros zwitteriónicos representan un subconjunto de polímeros anfóteros, que mantienen necesariamente la neutralidad de carga para todas las cadenas y segmentos de polímero debido a que se introduce tanto carga aniónica como carga catiónica dentro del mismo monómero zwitteriónico. El polímero zwitteriónico es soluble en agua.

35 "Polímero aniónico" significa un polímero que tiene una carga negativa global. Los polímeros aniónicos de esta invención se preparan polimerizando uno o más monómeros aniónicos o copolimerizando uno o más monómeros no iónicos y uno o más monómeros aniónicos. El polímero aniónico es soluble en agua.

Realizaciones preferidas:

Tal como se mencionó anteriormente, la invención proporciona un método para eliminar uno o más metales pesados de aguas residuales industriales mediante el uso de o bien una membrana de microfiltración sumergida o bien una membrana de ultrafiltración sumergida.

40 Si están presentes quelantes en las aguas residuales industriales, entonces es necesario ajustar el pH para descomplejar el metal del quelante en las aguas residuales industriales, y es necesario que haya una adición posterior o simultánea de uno o más eliminadores de quelantes. El quelante se descomplejará habitualmente de un metal cuando el pH sea inferior a cuatro, preferiblemente el pH se ajusta en el intervalo de desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 4.

45 En una realización, los eliminadores de quelantes contienen Ca o Mg o Al o Fe.

En otra realización, el eliminador de quelantes que contiene Fe se selecciona del grupo que consiste en: cloruro ferroso; sulfato ferroso; cloruro férrico; sulfato férrico; o una combinación de los mismos.

- Pueden utilizarse diversos tipos y cantidades de ácidos y bases para ajustar el pH de aguas residuales industriales. En una realización, la base puede seleccionarse del grupo que consiste en sales de magnesio y calcio tales como cloruros e hidróxidos. En otra realización, la base se selecciona del grupo que consiste en hidróxidos de sodio, potasio, amonio y similares. Pueden utilizarse diversos compuestos y dosificaciones de hierro para tratar adicionalmente las aguas residuales industriales de pH ajustado. En aún otra realización, las dosificaciones de compuestos de hierro usadas pueden ser de desde aproximadamente 100 ppm hasta aproximadamente 10.000 ppm, dependiendo del nivel de quelante presente en las aguas residuales industriales.
- Una etapa de eliminar metales pesados de un sistema de aguas residuales industriales es la etapa de: ajustar el pH del sistema para lograr precipitación por hidróxido de dichos metales pesados en dichas aguas residuales industriales. La precipitación por hidróxido se produce cuando el pH de las aguas residuales es tal que el hidróxido metálico tiene una solubilidad mínima.
- En una realización preferida, el pH de las aguas residuales industriales se eleva hasta un pH de aproximadamente 7 a aproximadamente 10. El nivel de pH de las aguas residuales industriales depende del metal presente. Se prevé cualquier base que permita el ajuste de pH al intervalo deseado. Por ejemplo, la base seleccionada para el ajuste de pH se selecciona del grupo que consiste en hidróxidos de: sodio, potasio, magnesio, calcio, amonio y similares.
- En una realización, las aguas residuales industriales que contienen metales pesados proceden de un proceso industrial seleccionado del grupo que consiste en: fabricación de semiconductores; fabricación de tarjetas de circuito; acabado de metales; metalizados; industrias de producción de energía eléctrica; refino; automoción.
- En otra realización, los metales pesados que se eliminan de las aguas residuales industriales se seleccionan del grupo que consiste en: Pb; Cu; Zn; Cd; Ni; Hg; Ag; Co; Pd; Sn; Sb; y una combinación de los mismos.
- Los polímeros de dicloruro de etileno-amoniaco se preparan mediante la reacción de dicloruro de etileno y amoniaco. Los polímeros de dicloruro de etileno-amoniaco de partida pueden tener un intervalo de peso molecular de desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 2.000.000 y generalmente tienen un intervalo de peso molecular de 500-100.000. En una realización preferida, el peso molecular es de 1.500 a 10.000, siendo el intervalo de peso molecular más preferido 1.500-5.000. Una reacción típica para producir estos polímeros se describe en la patente estadounidense n.º 5.346.627. Los polímeros también pueden obtenerse de Nalco Company, 1601 West Diehl Road, Naperville, IL.
- En una realización, la cantidad eficaz de polímero de dicloruro de etileno-amoniaco soluble en agua añadido a las aguas residuales industriales es de desde 10 ppm hasta aproximadamente 10.000 ppm de sólidos activos.
- En otra realización, el polímero de dicloruro de etileno-amoniaco soluble en agua añadido a las aguas residuales industriales tiene un peso molecular de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 2.000.000 Dalton.
- En otra realización, la fuerza motriz para el paso de las aguas residuales industriales tratadas a través de la membrana sumergida es una presión positiva o negativa.
- En otra realización, las aguas residuales industriales tratadas que pasan a través de la membrana de microfiltración o membrana de ultrafiltración sumergida pueden procesarse adicionalmente a través de una o más membranas. En aún una realización adicional, la membrana adicional es o bien una membrana de ósmosis inversa o bien una membrana de nanofiltración.
- Las membranas sumergidas utilizadas para procesar aguas residuales industriales que contienen metales pesados pueden tener diversos tipos de parámetros físicos y químicos. Con respecto a los parámetros físicos, en una realización, la membrana de ultrafiltración tiene un tamaño de poro en el intervalo de 0,003 a 0,1 μm . En otra realización, la membrana de microfiltración tiene un tamaño de poro en el intervalo de 0,1 a 10 μm . En otra realización, la membrana sumergida tiene una configuración seleccionada del grupo que consiste en una configuración de fibra hueca; una configuración de placa plana; o una combinación de las mismas. En otra realización, la membrana tiene una configuración enrollada en espiral. En otra realización, la membrana sumergida tiene una configuración capilar.
- Con respecto a los parámetros químicos, en una realización, la membrana sumergida es polimérica. En otra realización, la membrana es inorgánica. En aún otra realización, la membrana es de acero inoxidable.
- Hay otros parámetros de membrana físicos y químicos que pueden implementarse para la invención reivindicada.
- Una vez tratadas las aguas residuales industriales con el polímero de dicloruro de etileno-amoniaco soluble en agua, las aguas residuales pueden tratarse adicionalmente con uno o más polímeros solubles en agua para aumentar adicionalmente el tamaño de partícula y potenciar el flujo de membrana.
- En una realización, los polímeros solubles en agua se seleccionan del grupo que consiste en: polímeros anfóteros; polímeros catiónicos; polímeros aniónicos; y polímeros zwitteriónicos.

En otra realización, los polímeros solubles en agua tienen un peso molecular de desde 100.000 hasta aproximadamente 2.000.000 Dalton.

5 En otra realización, los polímeros anfóteros se seleccionan del grupo que consiste en: copolímero de sal cuaternaria de cloruro de metilo de acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA.MCQ) / ácido acrílico, copolímero de cloruro de dialildimetilamonio / ácido acrílico, copolímero de sal de cloruro de metilo de acrilato de dimetilaminoetilo / N,N-dimetil-N-metacrilamidopropil-N-(3-sulfopropil)-amonio-betaína, copolímero de ácido acrílico / N,N-dimetil-N-metacrilamidopropil-N-(3-sulfopropil)-amonio-betaína y terpolímero de DMAEA.MCQ / ácido acrílico / N,N-dimetil-N-metacrilamidopropil-N-(3-sulfopropil)-amonio-betaína.

10 En otra realización, la dosificación de los polímeros anfóteros es de desde aproximadamente 1 ppm hasta aproximadamente 2000 ppm de sólidos activos.

En otra realización, los polímeros anfóteros tienen un peso molecular de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 2.000.000 Dalton.

En otra realización, los polímeros anfóteros tienen una razón de equivalentes de carga catiónica con respecto a equivalentes de carga molar aniónica de aproximadamente 3,0:7,0 a aproximadamente 9,8:0,2.

15 En otra realización, los polímeros catiónicos se seleccionan del grupo que consiste en: cloruro de polidialildimetilamonio (poliDADMAC); polietilenimina; poliepiamina; poliepiamina reticulada con amoniaco o etilendiamina; polímero de condensación de dicloruro de etileno y amoniaco; polímero de condensación de trietanolamina y ácido graso de aceite de bogol; poli(sal de ácido sulfúrico de metacrilato de dimetilaminoetilo); y poli(sal cuaternaria de cloruro de metilo de acrilato de dimetilaminoetilo).

20 En otra realización, los polímeros catiónicos son copolímeros de acrilamida (AcAm) y uno o más monómeros catiónicos seleccionados del grupo que consiste en: cloruro de dialildimetilamonio; sal cuaternaria de cloruro de metilo de acrilato de dimetilaminoetilo; sal cuaternaria de cloruro de metilo de metacrilato de dimetilaminoetilo; y sal cuaternaria de cloruro de bencilo de acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA.BCQ)

25 En otra realización, la dosificación de polímeros catiónicos es de desde aproximadamente 0,1 ppm hasta aproximadamente 1000 ppm de sólidos activos

En otra realización, los polímeros catiónicos tienen una carga catiónica de al menos el 2 por ciento molar.

En otra realización, los polímeros catiónicos tienen una carga catiónica del 100 por ciento molar.

En otra realización, los polímeros catiónicos tienen un peso molecular de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 10.000.000 Dalton.

30 En otra realización, los polímeros catiónicos tienen un peso molecular de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 2.000.000 Dalton.

En otra realización, los polímeros zwiteriónicos están compuestos de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 99 por ciento molar de N,N-dimetil-N-metacrilamidopropil-N-(3-sulfopropil)-amonio-betaína y de aproximadamente el 99 a aproximadamente el 1 por ciento molar de uno o más monómeros no iónicos.

35 Según la invención, el procedimiento de separación por membranas se selecciona del grupo que consiste en: un procedimiento de separación por membranas de flujo transversal, es decir con aireación continua para la limpieza de membranas; y procedimiento de separación por membranas de flujo semiciego, es decir con aireación intermitente para la limpieza de membranas.

Un esquema de tratamiento de aguas residuales industriales potencial se muestra en la figura 1.

40 En referencia a la figura 1, se recogen aguas residuales industriales que contienen metales pesados en un receptáculo (1), en el que se añade ácido o base a través de una tubería (3) para ajustar el pH a 3-4. El eliminador de quelantes tal como un compuesto de hierro se añade a continuación a través de una tubería (3A). Esta agua fluye entonces al interior de un receptáculo (2), en el que se ajusta el pH a 8-10 a través de la adición por tubería (4) o directa (5) de una base en el receptáculo (2). El agua fluye entonces desde el receptáculo (2) hasta un receptáculo (8) en el que se sumerge una membrana de ultrafiltración o microfiltración (10). Puede aplicarse aireación a la membrana de ultrafiltración o microfiltración. El quelante polimérico tal como polímero de dicloruro de etileno-amoniaco puede añadirse por tubería (6) o directamente (9) al interior de un tanque de membrana (8). Tras añadirse los polímeros de dicloruro de etileno-amoniaco, puede(n) añadirse opcionalmente uno o más polímeros solubles en agua por la tubería (7) antes de que el agua fluya al interior del tanque de membrana (8). El permeado (11) procedente del procedimiento de membrana de ultrafiltración o microfiltración sumergida puede tratarse opcionalmente haciendo pasar el permeado a través de una membrana adicional (12) y el desecho (concentrado) (13) puede enviarse para la deshidratación o eliminación adicional.

50

Los siguientes ejemplos no pretenden limitar el alcance de la invención reivindicada.

Ejemplos

Esta invención se sometió a prueba realizando experimentos con una membrana de microfiltración de placa plana sumergida que tiene un tamaño de poro de 0,4 μm y un área de membrana de 0,1 m^2 y aguas residuales industriales. El rendimiento de membrana se determinó realizando un estudio de flujo crítico en el que se midió la tasa de cambio de presión transmembrana, TMP, con el tiempo a diferentes flujos. El flujo al que la TMP aumenta de manera abrupta se define como el flujo crítico. Cuanto mayor sea el flujo crítico, menor será el área de membrana requerida para una capacidad dada y por tanto menor será el coste de capital. La concentración de metales en la alimentación y el permeado se midió usando un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer, (Modelo AA200, Boston, MA). La turbidez del permeado se midió mediante un turbidímetro Hach (Hach, Ames, IA), que es sensible a 0,06 NTU (unidad turbidimétrica nefolométrica).

Ejemplo 1

Se obtuvieron aguas residuales industriales que contenían 15 ppm de cobre, tensioactivos y quelantes de una empresa de fabricación de tarjetas de circuito y se colocaron en un tanque equipado con un mezclador superior. El pH se ajustó a 3,0 con ácido sulfúrico. A continuación se añadieron 190 ppm de sulfato férrico y se mezclaron durante 2 minutos. El pH se ajustó entonces a 8,0 con hidróxido de sodio al 25% y se añadieron 180 ppm de polímero de dicloruro de etileno-amoniaco, funcionalizado con disulfuro de carbono y disponible de Nalco Company, 1601 West Diehl Road, Naperville, IL, y se mezclaron durante 3 minutos. Estas aguas residuales tratadas se colocaron entonces en el tanque de membrana. Inicialmente, se aplicó un flujo inferior de 30 LMH mientras se monitorizaba la TMP. Tras 10 minutos, el flujo se aumentó hasta 59 LMH y se midió otra vez la TMP. Este procedimiento se continuó hasta obtener un flujo de 300 LMH. Durante estas mediciones, se recirculó el permeado de vuelta al tanque de alimentación y no se purgó ningún concentrado, lo que significa que la concentración de metales y sólidos en el tanque de membrana era constante. También se midió la concentración de metales y la turbidez del permeado en cada flujo. Los datos de TMP de flujo se muestran en la figura 2. La turbidez del permeado fue de 0,09-0,12 NTU en todos los flujos. El concentración de Cu^{++} en el permeado permaneció entre 0,1 y 1 ppm durante todo este experimento. Estas concentraciones de metales son las que se desean o inferiores a las requeridas para el vertido en cuerpos acuosos.

Tal como se observa a partir de la figura 2, la TMP fue inferior a 69 mbar (1 psi), incluso en el flujo superior de 320 LMH. En segundo lugar, la TMP no aumentó de manera significativa con el tiempo en ningún flujo. Como referencia, las membranas sumergidas se hacen funcionar a sólo 10-40 LMH para la aplicación en niveles altos de sólidos tal como en el biorreactor de membrana, con una TMP permitida máxima de 276-345 mbar (4-5 psi) por encima de la cual las membranas tienen que limpiarse. Por tanto, este ejemplo ilustró que dicho tratamiento con polímero de dicloruro de etileno-amoniaco permite que se hagan funcionar las membranas sumergidas a flujos superiores mientras se da como resultado un permeado con un nivel de metales y una turbidez muy bajos. Una calidad de agua alta de este tipo capacita para la opción de reutilización de agua con o sin tratamiento adicional.

Ejemplo 2

Se usó un protocolo similar al del ejemplo 1, pero con aguas residuales industriales que contenían 773 ppm de Cu y también tensioactivos y quelantes. Estas aguas residuales también se obtuvieron de la empresa de fabricación de tarjetas de circuito. El sulfato férrico y la dosificación de dicho polímero de dicloruro de etileno-amoniaco usados en este ejemplo fueron de 3000 ppm y 2100 ppm, respectivamente. Los datos de TMP-flujo se muestran en la figura 3. Incluso en presencia de metal de nivel mucho más alto, otros agentes incrustantes y química de tratamiento, no se detectó flujo crítico incluso tras el funcionamiento de flujo a 300 LMH. La turbidez del permeado fue otra vez de 0,09-0,12 NTU y el Cu^{++} del permeado varió entre 0,09 y 14 ppm. La reducción de Cu^{++} desde 773 hasta incluso 14 ppm es superior a una reducción del 98%, lo que es significativo, mientras se permite el funcionamiento estable, es decir sin incrustación de la membrana, a flujos superiores.

Ejemplo 3

En este ejemplo, se trataron 24 l de aguas residuales simuladas que contenían 100 ppm de Cu^{++} y 590 ppm de EDTA- Na_4 (sal tetrasódica de ácido etilendiaminotetraacético) de la misma manera que en el ejemplo 1. El sulfato férrico y dicho polímero de dicloruro de etileno-amoniaco eran 1300 ppm y 300 ppm, respectivamente. Tras el tratamiento con quelante polimérico, se añadieron también 5 ppm de un copolímero de DMAEA.MCQ-AcAm que tenía el 50% molar de carga catiónica y se mezclaron durante 2 minutos. A continuación, se vertieron tanto el permeado como el desecho/concentrado mientras se añadía constantemente la alimentación tratada en el tanque de membrana para mantener el nivel de 7 l. El factor de concentración final en la figura 4 significa una razón de volumen de alimentación inicial (24 l) / volumen de material retenido final (7 l), es decir los sólidos en la alimentación se concentraron 3,4 veces al final del experimento en cada uno de ambos flujos estudiados.

Tal como se observa a partir de la figura 4, incluso después de 3,4 veces la concentración, la TMP permaneció baja y casi constante con el tiempo (o concentración de volumen) en ambos flujos de 266 y 317 LMH. En este ejemplo además, la turbidez fue < 0,1 NTU y el nivel de Cu^{++} en el permeado fue de 20-24 ppm. Este nivel de Cu^{++} puede reducirse adicionalmente optimizando el tratamiento químico, sin afectar al rendimiento de membrana.

REIVINDICACIONES

1. Método para eliminar uno o más metales pesados de aguas residuales industriales mediante el uso de un procedimiento de separación por membranas que comprende las etapas siguientes:
 - a. recoger aguas residuales industriales que contienen metales pesados en un receptáculo (1) adecuado para contener dichas aguas residuales industriales;
 - b. ajustar el pH de dicho sistema (4) para lograr precipitación por hidróxido de dichos metales pesados en dichas aguas residuales industriales;
 - c. añadir una cantidad eficaz de polímero de dicloruro de etileno-amoniaco soluble en agua (6, 9) que tiene un peso molecular de desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 2.000.000 Dalton que contiene desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 50 por ciento molar de grupos de sal de ditiocarbamato para reaccionar con dichos metales pesados en dicho sistema de aguas residuales industriales;
 - d. hacer pasar dichas aguas residuales industriales tratadas a través de una membrana sumergida (10) con aireación continua para la limpieza de membranas para establecer un procedimiento de separación por membranas de flujo transversal o con aireación intermitente para la limpieza de membranas para establecer un procedimiento de separación por membranas semiciego; en el que dicha membrana sumergida es una membrana de ultrafiltración o una membrana de microfiltración; y
 - e. someter a retrolavado opcionalmente dicha membrana para eliminar los sólidos de la superficie de membrana.
2. Método según la reivindicación 1, en el que dicha cantidad eficaz de dicho polímero de dicloruro de etileno-amoniaco soluble en agua es de desde 10 ppm hasta aproximadamente 10.000 ppm.
3. Método según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de: ajustar el pH (3) de dichos sistemas de aguas residuales industriales, después de la etapa a y antes de la etapa b, para descomplejar metales de quelantes, si están presentes, en dicho sistema de aguas residuales y añadir posterior o simultáneamente uno o más eliminadores de quelantes (3A).
4. Método según la reivindicación 1, en el que una fuerza motriz para el paso de dichas aguas residuales industriales tratadas a través de dicha membrana sumergida es una presión positiva o negativa.
5. Método según la reivindicación 1, que comprende además tratar las aguas residuales industriales con uno o más polímeros solubles en agua adicionales después de la etapa c y antes de hacerlas pasar a través de dicha membrana sumergida.
6. Método según la reivindicación 1, en el que el polímero de dicloruro de etileno-amoniaco soluble en agua tiene un peso molecular de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 2.000.000 Dalton.
7. Método según la reivindicación 5, en el que dicho uno o más polímeros solubles en agua adicionales se seleccionan de un grupo que consiste en: polímeros anfóteros, polímeros catiónicos, polímeros zwitteriónicos o polímeros aniónicos y una combinación de los mismos.
8. Método según la reivindicación 1, que comprende además: hacer pasar un filtrado procedente de dicha membrana a través de una membrana adicional (12).
9. Método según la reivindicación 8, en el que dicha membrana adicional es una membrana de ósmosis inversa.
10. Método según la reivindicación 8, en el que dicha membrana adicional es una membrana de nanofiltración.
11. Método según la reivindicación 1, en el que dicha membrana sumergida tiene una configuración seleccionada del grupo que consiste en: una configuración de fibra hueca, una configuración de placa plana o una combinación de las mismas.
12. Método según la reivindicación 5, en el que dicho uno o más polímeros solubles en agua adicionales tienen un peso molecular de desde 100.000 hasta aproximadamente 2.000.000 Dalton.
13. Método según la reivindicación 1, en el que los metales pesados en dichas aguas residuales industriales se seleccionan del grupo que consiste en: Pb, Cu, Zn, Cd, Ni, Hg, Ag, Co, Pd, Sn y Sb o una combinación de los mismos.
14. Método según la reivindicación 1, en el que dichas aguas residuales industriales proceden de un proceso industrial seleccionado del grupo que consiste en: fabricación de semiconductores, industria de tarjetas de

circuito, acabado de metales, metalizados, industrias de producción de energía eléctrica, refino, automoción.

15. Método según la reivindicación 3, en el que dicho ajuste de pH después de la etapa a y antes de la etapa b es a menos de 4.

5 16. Método según la reivindicación 3, en el que dichos eliminadores de quelantes contienen Ca o Mg o Al o Fe.

17. Método según la reivindicación 16, en el que dicho eliminador de quelantes que contiene Fe se selecciona del grupo que consiste en: cloruro ferroso, sulfato ferroso, cloruro férrico, sulfato férrico o una combinación de los mismos.

FIG. 1

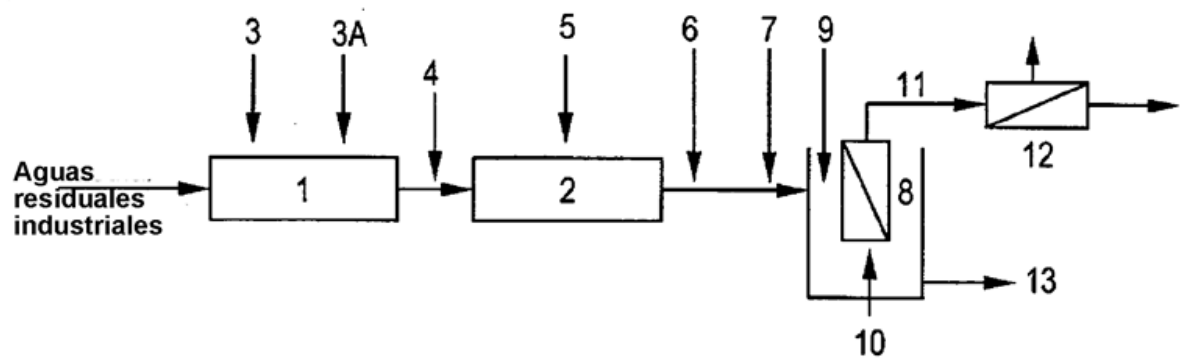


FIG. 2

Membrana: Microfiltro de placa plana, tamaño de poro de 0,4 μm , área de 0,1 m^2
Aireación: 4 Lit/min
Aguas residuales: ~ 15 ppm de Cu + tensioactivos + quelantes

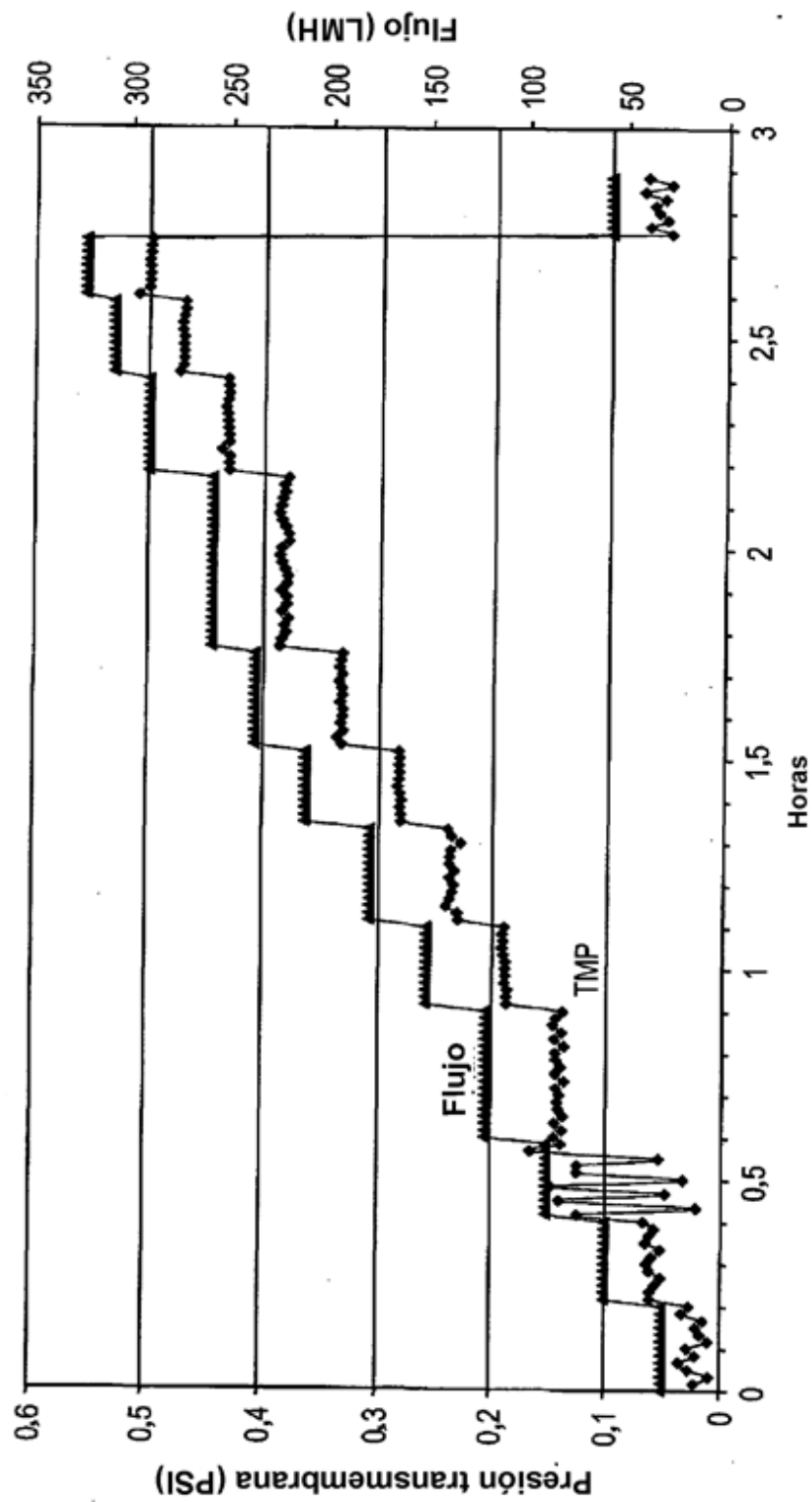


FIG. 3

Membrana: Microfiltro de placa plana, tamaño de poro de 0,4 μm , área de 0,1 m^2
 Aireación: 4 Lit/min
 Aguas residuales: ~ 773 ppm de Cu + tensioactivos + quelantes

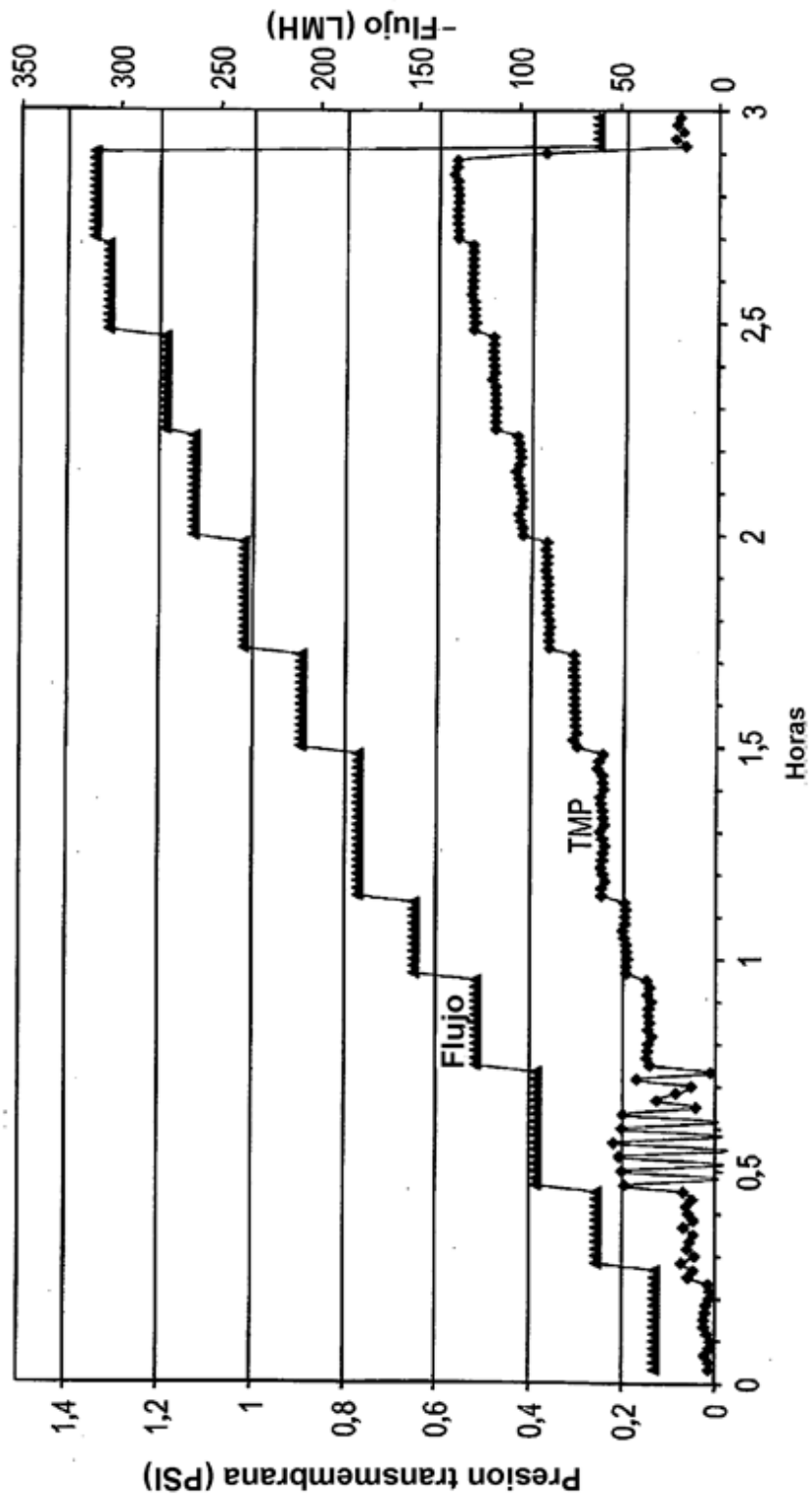


FIG. 4

