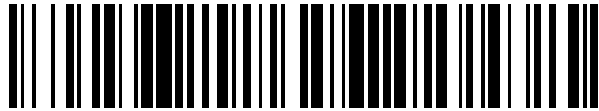


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 471 215**

51 Int. Cl.:

C02F 1/52 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)
C02F 9/00 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01)
C02F 1/60 (2006.01)
C02F 1/62 (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2004 E 04757322 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 1651573**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de aguas residuales ácidas**

30 Prioridad:

24.07.2003 US 489853 P
26.07.2004 US 899326

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.06.2014

73 Titular/es:

**VEOLIA WATER SOLUTIONS & TECHNOLOGIES
SUPPORT (100.0%)**
**For all designated states Veolia Water Solutions
& Technologies Support 1 Place Montgolfier
Immeuble L'Aquarène
4410 Saint-Maurice , FR**

72 Inventor/es:

**NAGGHAPPAN, LNSP y
HELWICK, ROBERT P.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 471 215 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 de tratamiento de aguas residuales ácidas

Antecedentes de la invención**1. Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere, en general, al tratamiento de aguas residuales industriales ácidas y, más particularmente, a minimizar la precipitación en los sistemas ósmosis inversa utilizados para tratar las aguas residuales.

2. Discusión de la técnica relacionada

- 10 Las aguas residuales asociadas a las operaciones de fabricación de fosfato son normalmente ácidas y normalmente tienen especies de fluoruro, amoníaco, sílice, sulfato, calcio, metal pesado y de fosfato. Se han utilizado diversas técnicas para reducir el nivel de tales contaminantes antes de poder descargar las aguas residuales. Por ejemplo, el procedimiento de doble tratamiento con cal, seguido de arrastre con aire, es una técnica que normalmente se usa. Utiliza la adición de cal en dos etapas, para la promover la precipitación de especies de fluoruro y especies de fosfato, seguido de alto pH, arrastre con aire para eliminar el amoníaco. En otra técnica, las aguas residuales se han tratado por técnicas que implican precipitación química seguida de ósmosis inversa. Al igual que en el procedimiento de doble tratamiento con cal, tales técnicas elevan el pH de las aguas residuales influentes para promover la precipitación y separación de sólidos antes de la etapa de ósmosis inversa. Los altos costes de los productos químicos normalmente asociados a elevar el pH de las aguas residuales hacen tales procedimientos económicamente poco atractivos.

Breve resumen de la invención

- 20 La presente invención proporciona un procedimiento de tratamiento de las aguas residuales que tienen un pH inferior a aproximadamente 3,5. El procedimiento comprende las etapas de eliminar al menos una porción de cualquier contaminante de las aguas residuales en un primer sistema de separación, ajustar el pH de un efluente del primer sistema de separación a al menos aproximadamente 6 o superior después de eliminar al menos una porción de cualquier contaminante de las aguas residuales en el primer sistema de separación y eliminar al menos una porción de cualquier contaminante de las aguas residuales en un segundo sistema después de ajustar el pH del efluente del primer sistema de separación a al menos aproximadamente 6 o superior.

El procedimiento comprende etapas de inhibir condiciones en las aguas residuales que promueven la formación de iones fluoruro e iones silicato, eliminar cualquier contaminante de las aguas residuales en un primer sistema de separación, promover la formación de al menos uno de los iones fluoruro e iones silicato, y eliminar cualquier contaminante de las aguas residuales para producir un efluente tratado después de promover la formación de los iones fluoruro y silicato.

- 30 El procedimiento comprende las etapas de mantener una condición de equilibrio para cualquier contaminante precipitante en las aguas residuales, eliminar uno cualquiera de fosfatos, sólidos disueltos, amoníaco, material orgánico y coloidal de las aguas residuales, ajustar la condición de equilibrio de al menos un contaminante precipitante en las aguas residuales después de eliminar uno cualquiera de sólidos disueltos, amoníaco, material orgánico y coloidal de las aguas residuales, y eliminar cualquier fluoruro, amoníaco o material sólido disuelto residual de las aguas residuales para producir un efluente tratado después de ajustar la condición de equilibrio de al menos un contaminante precipitante en las aguas residuales.

- 40 La presente invención proporciona un procedimiento de eliminación de fluoruros y sílice de las aguas residuales usando un sistema de ósmosis inversa en el que el procedimiento reduce las posibilidades de eliminación de cascarilla en el sistema de ósmosis inversa. El procedimiento implica promover las condiciones en las aguas residuales que favorecen la formación de ácido hidrofúorossilícico y dirigir las aguas residuales que tienen el ácido hidrofúorossilícico al sistema de ósmosis inversa. Como las aguas residuales pasan a través del sistema de ósmosis inversa, los fluoruros y la sílice en forma del ácido hidrofúorossilícico se eliminan de las aguas residuales. Puede utilizarse un sistema de ósmosis inversa de segunda etapa para eliminar fluoruros y sílice adicionales. En este caso, las condiciones se mantienen en el efluente de las aguas residuales del primer sistema de ósmosis inversa que favorece la formación de iones fluoruro y silicato. Así, fluoruros y sílice adicionales en forma de iones fluoruro y silicato se eliminan a medida que las aguas residuales pasan a través del segundo sistema de ósmosis inversa.

- 45 Además, la presente invención implica eliminar algas de las aguas residuales. En una realización particular, las aguas residuales son ácidas. Para eliminar algas de las aguas residuales se añade cloro o un subproducto del cloro a las aguas residuales para matar las algas. Además, se añade bentonita y las algas, después de someterse a tratamiento con el cloro o subproducto del cloro, son absorbidas y o desestabilizadas por la bentonita. Más adelante, las algas pueden eliminarse por medios de procedimiento convencionales.

En una realización particular de la presente invención, las algas y/o materia en suspensión se eliminan mediante un sistema de separación por floculación lastrada. En este procedimiento, las algas absorbidas y la bentonita forman sólidos

en las aguas residuales. En el procedimiento de floculación lastrada, un floculante y material granular insoluble se añaden a las aguas residuales para formar una mezcla floculada. La mezcla floculada forma flóculos, que incluyen las algas absorbidas y bentonita, que sedimentan de las aguas residuales.

5 Otras ventajas, características novedosas y objetivos de la invención serán evidentes de la siguiente descripción detallada de la invención cuando se considera conjuntamente con los dibujos adjuntos, algunos de los cuales son esquemáticos y que no pretenden estar dibujados a escala. En las figuras, cada componente idéntico o casi idéntico que se ilustra en diversas figuras se representa por un único número. A fines de claridad, no cada componente se marca en cada figura, ni cada componente de cada realización de la invención se muestra si la ilustración no es necesaria para permitir que los expertos habituales en la materia entiendan la invención.

10 Breve descripción de los dibujos

Realizaciones no limitantes de la presente invención se describirán a modo de ejemplo con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La FIG. 1 es un diagrama de flujo de procedimiento que muestra un sistema de tratamiento de aguas residuales para realizar el procedimiento de la presente invención;

15 la FIG. 2 es un diagrama esquemático de un sistema de separación lastrado para realizar el procedimiento de la presente invención;

la FIG. 3 es una gráfica que muestra la composición relativa en equilibrio de especies de sulfato y bisulfato en función del pH;

20 la FIG. 4 es una gráfica que muestra la composición relativa en equilibrio de especies de ácido fluorhídrico y fluoruro en función del pH;

la FIG. 5 es una gráfica que muestra la composición relativa en equilibrio de especies de amonio y amoniaco en función del pH; y

la FIG. 6 es una gráfica que muestra la composición relativa en equilibrio de especies de ácido fosfórico y fosfato en función del pH.

25 Descripción detallada de la invención

El tratamiento de las aguas residuales que contienen sílice, sulfato de calcio, fosfato de calcio, fluoruro de calcio, además de cualquier otra especie que pueda precipitar bajo condiciones de pH neutro, o próximo a neutro, presenta problemas de eliminación de cascarilla. Por ejemplo, las operaciones de unidades de ósmosis inversa o sistemas desarrollan cascarilla cuando tales aguas residuales pasan a través. Otros posibles problemas de incrustación incluyen aquellos asociados a compuestos orgánicos solubles, además de materiales orgánicos. Por consiguiente, tales sistemas se enfrentan a costes de operación significativos tales como, pero no se limitan a, limpieza y/o sustitución de membranas y alto consumo de productos químicos. Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento de tratamiento de aguas residuales que utiliza propiedades de equilibrio químico en etapas para producir un efluente adecuado para descargar en canales regulados. Por ejemplo, los procedimientos según la presente invención pueden producir el efluente, aguas residuales tratadas, que tiene bajas concentraciones de sólidos disueltos, especies de fluoruro, amoniaco, fosfato y sulfato que pueden cumplir los requisitos de descarga del agua. La presente invención proporciona un procedimiento de tratamiento de aguas residuales que tienen un pH inferior a aproximadamente 3,5. El procedimiento comprende las etapas de eliminar al menos una porción de cualquier especie no deseable de las aguas residuales en un primer sistema de separación, ajustar el pH de un efluente del primer sistema de separación a al menos aproximadamente 6 después de eliminar al menos una porción de cualquier especie no deseable de las aguas residuales en el primer sistema de separación y eliminar al menos una porción de cualquier especie no deseable de las aguas residuales en un segundo sistema después de ajustar el pH del efluente del primer sistema de separación a al menos aproximadamente 6. El procedimiento comprende además una etapa de clarificar las aguas residuales antes de realizar la etapa de eliminar al menos una porción de cualquier especie no deseable en la operación de la primera unidad de separación. El procedimiento puede comprender además una etapa de eliminar cualquier materia orgánica de las aguas residuales antes de realizar la etapa de eliminar al menos una porción de cualquier especie no deseable en el primer sistema de separación. La etapa de eliminar cualquier materia orgánica puede comprender añadir un desinfectante, un coagulante y un agente floculante a las aguas residuales. El procedimiento comprende además una etapa de eliminar cualquier sólido fino de las aguas residuales antes de realizar la etapa de eliminar al menos una porción de cualquier especie no deseable en el primer sistema de separación. El procedimiento comprende además la etapa de ajustar un pH de las aguas residuales a aproximadamente 3 antes de realizar la etapa de eliminar al menos una porción de especies no deseables en el primer sistema de separación. El procedimiento comprende además una etapa de reducir uno cualquiera de amoniaco y fosfato en las aguas residuales tratadas del segundo sistema de separación a niveles que cumplan los requisitos

establecidos de la APM.

La presente invención proporciona un procedimiento de tratamiento de aguas residuales. El procedimiento comprende las etapas de inhibir condiciones en las aguas residuales que promueven la formación de iones fluoruro e iones silicato, promover condiciones en las aguas residuales que forman o mantienen una especie complejante de sílice y fluoruro, eliminar al menos una especie no deseable de las aguas residuales mientras que se promueve la condición de formar o mantener una especie complejante de sílice y fluoruro, ajustar las condiciones de las aguas residuales para inhibir la formación de las especies complejantes después de eliminar al menos una especie no deseable de las aguas residuales. El procedimiento puede comprender además una etapa de eliminar al menos una porción de cualquier materia orgánica de las aguas residuales antes de eliminar cualquier especie no deseable de las aguas residuales en un primer sistema de separación.

La presente invención proporciona un procedimiento de tratamiento de aguas residuales. El procedimiento puede comprender las etapas de mantener una condición de equilibrio para cualquier especie precipitante en las aguas residuales, eliminar uno cualquiera de sólidos disueltos, amoniacado, material orgánico y coloidal de las aguas residuales, ajustar la condición de equilibrio de al menos una especie precipitante en las aguas residuales después de eliminar uno cualquiera de sólidos disueltos, amoniacado, material orgánico y coloidal de las aguas residuales, y eliminar cualquier fluoruro, amoniacado o material sólido disuelto de las aguas residuales para producir un efluente tratado después de ajustar la condición de equilibrio de al menos una especie precipitante en las aguas residuales. La etapa de eliminar uno cualquiera de sólidos disueltos, amoniacado, material orgánico y coloidal de las aguas residuales puede realizarse mientras que se mantiene una condición de equilibrio para cualquier especie precipitante en las aguas residuales. El procedimiento comprende las etapas de promover las condiciones en las aguas residuales para formar o mantener una especie complejante de sílice y fluoruro, eliminar al menos una especie no deseable de las aguas residuales mientras que se promueven las condiciones para formar o mantener una especie complejante de sílice y fluoruro, ajustar las condiciones para inhibir la formación de especies complejantes de sílice y fluoruro después de eliminar al menos una especie no deseable de las aguas residuales, y eliminar cualquier especie residual no deseable de las aguas residuales para producir un efluente tratado después de ajustar las condiciones para inhibir la formación de especies complejantes. La FIG. 1 muestra un sistema 10 de tratamiento de aguas residuales para realizar el procedimiento de la presente invención, que puede comprender un primer sistema 12 de pretratamiento conectado fluidamente a un agua residual, influente, en la fuente 14 de las aguas residuales. El sistema 10 de tratamiento de aguas residuales puede comprender además un segundo sistema 16 de pretratamiento conectado fluidamente a un primer sistema 12 de pretratamiento. Un primer sistema 18 de separación y un segundo sistema 20 de separación están normalmente fluidamente conectados aguas abajo del primer y/o segundo sistemas 12 y 16 de pretratamiento. Las aguas residuales tratadas, efluente, normalmente se someten a tratamiento posterior en el sistema 22 de tratamiento final antes de transferir a la descarga 24.

El influente puede ser cualquier fuente de aguas residuales adecuada para el tratamiento según la presente invención. Por ejemplo, un agua residual influente adecuada puede ser las aguas residuales acumuladas que tienen un pH relativamente ácido tal como aquellas de las operaciones de fabricación de fosfato.

El primer sistema de pretratamiento puede comprender una o más operaciones unitarias que eliminan materia orgánica, tal como algas, además de reducir la turbidez de la corriente de aguas residuales influentes a su pH. Un sistema de pretratamiento adecuado puede comprender un clarificador que tiene subsistemas de floculación lastrada. La FIG. 2 muestra una unidad tal a modo de ejemplo que tiene una etapa de coagulación, una etapa de maduración, una etapa de sedimentación y un hidrociclón para realizar el procedimiento de la presente invención. El clarificador 30 puede utilizar un desinfectante, tal como hipoclorito de sodio, para desactivar cualquier microorganismo o materia orgánica en la corriente de aguas residuales; un agente coagulante, tal como, pero no se limita a, bentonita, sulfato de aluminio y cloruro férrico, para promover la coagulación de materia desactivada; y un agente floculante tal como, pero no se limita a, polímeros no iónicos, catiónicos, aniónicos o combinaciones de los mismos, para promover la floculación de la materia coagulada desactivada. El clarificador puede utilizar sedimentación potenciada por microarena o técnicas de hidrociclón para separar lodo o sólidos de la corriente rica en líquido. Tales sistemas reducen preferentemente la turbidez de la corriente de aguas residuales a menos de aproximadamente 3 UTN.

El segundo sistema de pretratamiento comprende una o más operaciones unitarias que eliminan sólidos finos y/o mejoran la turbidez de la corriente de aguas residuales. Un sistema adecuado puede comprender un filtro multimedia que utiliza cualquiera de antracita, arena y granate. Tales sistemas reducen preferentemente la turbidez de las aguas residuales a menos de aproximadamente 2 UTN y reducen el IDS a menos de aproximadamente 4 para reducir la probabilidad de incrustación aguas abajo.

El primer y segundo sistemas de separación eliminan contaminantes o especies no deseables de las aguas residuales para hacerlas adecuadas para descarga a un cuerpo de agua. Como se usa en el presente documento, la expresión adecuada para descarga se refiere a aguas residuales tratadas que tienen concentraciones de contaminantes que cumplen o superan los requisitos de descarga de la APM de los Estados Unidos. Por ejemplo, el primer y segundo sistemas de separación pueden comprender uno o más dispositivos de ósmosis inversa adecuados para servicio en

condiciones de aguas residuales. Las aguas residuales tratadas efluentes normalmente tienen concentraciones de contaminantes como se enumera en la Tabla 1.

Tabla 1. Requisitos de calidad de efluentes (en mg/l).

Constituyente	Concentración
pH	6,5-8,5
Fluoruro	< 5,0
Amoniaco	< 1,0
Nitrógeno total	< 2,0
Fósforo	< 0,5
STD	< 50

5 El primer sistema 18 de separación puede comprender uno o más aparatos de ósmosis inversa que tienen membranas de separación (no mostradas) adecuadas para el tratamiento en servicio de las aguas residuales, tales como agua salobre, que tiene un pH inferior a aproximadamente 3, y tasas de flujo de aproximadamente 6 a aproximadamente 12 GFD debido a que se cree que la velocidad de flujo superior a aproximadamente 12 GFD puede conducir a incrustación y tasas de flujo inferiores a aproximadamente 6 GFD pueden conducir a baja calidad del permeado. Similarmente, el segundo sistema de separación 20 puede comprender uno o más aparatos 20 de ósmosis inversa que tienen membranas de separación (no mostradas) adecuadas para el tratamiento en servicio de las aguas residuales, tales como agua salobre, que tiene un pH de aproximadamente 6 a aproximadamente 7 y velocidades de flujo de aproximadamente 15 a aproximadamente 20 GFD. Al igual que con el sistema de ósmosis inversa del primer sistema de separación, mayores velocidades de flujo pueden conducir a incrustación inaceptable, mientras que menores velocidades de flujo pueden conducir a mala calidad del permeado. Cualquier aparato de ósmosis inversa puede utilizarse en el primer o segundo sistema de separación. Ejemplos adecuados incluyen aquellos comercialmente disponibles de United States Filter Corporation, Milton, Ontario, Canadá. Membranas adecuadas para servicio en el aparato de ósmosis inversa según la presente invención incluyen la membrana FILMTEC BW30-365 disponible de FilmTec, una filial de The Dow™ Chemical Corporation, Midland, Michigan. El primer sistema de separación puede funcionar para tratar las aguas residuales que tienen un pH inferior a aproximadamente 3,5 para promover la formación y/o eliminación de especies de bisulfato para inhibir la formación de especies de sulfato y reducir el potencial de eliminación de cascarilla de sulfato de calcio. El primer sistema de separación también puede funcionar para tratar las aguas residuales que tienen un pH inferior a aproximadamente 3,5 para promover la formación y/o eliminación de especies hidrofluorosilícicas para reducir el potencial de eliminación de cascarilla de sílice y fluoruro de calcio o ambos. El primer sistema de separación también puede funcionar para tratar las aguas residuales que tienen un pH inferior a aproximadamente 3,5 para promover la formación y/o eliminación de especies de ácido fosfórico para reducir el potencial de eliminación de cascarilla de fosfato de calcio. El primer sistema de separación también puede funcionar para tratar las aguas residuales que tienen un pH inferior a aproximadamente 3,5 para reducir el potencial de eliminación de cascarilla de metales. El primer sistema de separación también puede funcionar para tratar las aguas residuales que tienen un pH inferior a aproximadamente 3,5 para promover la formación y/o eliminación de especies de amonio para mejorar la tasa de rechazo de amoniaco. El segundo sistema de separación puede funcionar para tratar las aguas residuales que tienen un pH de aproximadamente 6 a aproximadamente 7 para promover la formación y/o eliminación de especies de fluoruro para mejorar la eliminación de tales especies. El segundo sistema de separación puede funcionar para tratar las aguas residuales que tienen un pH de aproximadamente 6 a aproximadamente 7 para promover la formación y/o eliminación de especies de silicato para mejorar la eliminación de tales especies. El segundo sistema de separación puede funcionar para tratar las aguas residuales que tienen un pH de aproximadamente 6 a aproximadamente 7 para promover la formación y/o eliminación de especies de fosfato para mejorar la eliminación de tales especies. El segundo sistema de separación puede funcionar para tratar las aguas residuales que tienen un pH de aproximadamente 6 a aproximadamente 7 para promover la formación y/o eliminación de especies orgánicas para mejorar la eliminación de tales especies. Otras técnicas pueden utilizarse en el primer y segundo sistema de separación para eliminar contaminantes o de otro modo especies no deseables que incluyen, pero no se limitan a, electrodiálisis, electrodesionización, microfiltración y evaporación/condensación. En algunos casos, el sistema de tratamiento de aguas residuales puede comprender además un antiescalante y/o una fuente de agente floculante dispuesta para introducir un antiescalante y/o un agente floculante en las aguas residuales aguas arriba del sistema de pretratamiento o cualquiera de los sistemas de separación. Puede usarse cualquier antiescalante adecuado que inhiba la formación de cascarilla en las diversas operaciones unitarias según la presente invención. El antiescalante puede usarse como se recomienda por los respectivos fabricantes, pero normalmente se introduce a una concentración de aproximadamente 3 a aproximadamente

4 ppm. El sistema 22 de tratamiento final puede comprender una o más operaciones unitarias que reducen adicionalmente cualquier contaminante o especie no deseable de las aguas residuales tratadas y las hace adecuadas para descarga. Por ejemplo, el sistema 22 de tratamiento final puede comprender uno o más pulidores de lecho mixto que reducen la concentración de amoniaco a menos de aproximadamente 1 mg/l. Los 15 lechos mixtos normalmente puede comprender una o más resinas de intercambio iónico aniónicas y catiónicas que atraen y se unen a especies cargadas residuales en las aguas residuales tratadas. La resina de intercambio iónico puede estar presente en el lecho mixto en cualquier disposición adecuada para purificar adicionalmente las aguas residuales tratadas. Ejemplos de resinas de intercambio iónico adecuadas incluyen la familia de resinas DOWEX™ MARATHON™, disponible de The Dow™ Chemical Corporation, Midland, Michigan, además de la familia de resinas AMBERLITE™ disponible de Rohm and Haas Company, Filadelfia, Pensilvania. El sistema 10 de tratamiento de aguas residuales normalmente incluye adicionalmente una fuente 26 de ácido y una fuente de álcali 28. La fuente 26 de ácido está normalmente conectada a una corriente de entrada del primer sistema 18 de separación y la fuente 28 de álcali está normalmente conectada a una corriente de entrada del segundo sistema 20 de separación. En una disposición tal, el ácido de la fuente 26 de ácido puede ajustar una o más propiedades químicas de las aguas residuales que van a tratarse en el primer sistema 18 de separación. Por ejemplo, el pH de las aguas residuales que van a tratarse en una entrada 30 del primer sistema de separación 18 puede ajustarse para controlar y/o mantener la solubilidad o equilibrio de una o más especies químicas que incluyen, por ejemplo, inhibir la formación de especies precipitantes, por ejemplo, aumentando la solubilidad de tales especies y/o promoviendo la formación de una especie complejante que comprende tales especies de otro modo precipitantes.

Según el procedimiento de la presente invención, un ácido puede introducirse en la entrada 30 y mezclarse con las aguas residuales que van a tratarse para promover, mantener o alterar de otro modo las condiciones de equilibrio para inhibir la formación de cualquier especie de sulfato (SO_4^{2-}) y/o favorecer la formación de cualquier especie de bisulfato (HSO_4). Como se muestra en la FIG. 3, la composición relativa en equilibrio de especies de sulfato y bisulfato varía en función del pH. Condiciones de menor pH pueden promover la formación de especies de bisulfato, mientras que condiciones de mayor pH pueden promover la formación de especies de sulfato. Así, el control del pH puede afectar la disponibilidad de especies de sulfato que normalmente tienen una tendencia a precipitar en los sistemas de separación de la presente invención.

La adición de ácido puede utilizarse para promover, mantener o alterar de otro modo las condiciones de equilibrio para promover la formación de ácido hidrofúosilícico y/o inhibir la precipitación de sílice y especies de fluoruro. Como se muestra en la FIG. 4, la composición relativa en equilibrio de especies de ácido fluorhídrico y fluoruro varía en función del pH. Condiciones de menor pH pueden promover la formación de especies de ácido fluorhídrico, mientras que condiciones de mayor pH pueden promover la formación de especies de fluoruro. Así, el control del pH puede afectar la disponibilidad de especies de ácido fluorhídrico que, a su vez, puede afectar la formación de especies hidrofúosilícicas y reducir la disponibilidad de sílice precipitante o especies de silicato.

En otras realizaciones adicionales, la adición de ácido puede utilizarse para promover, mantener o alterar de otro modo las condiciones de equilibrio para promover la solubilidad de especies de fosfato tales como, pero no se limitan a, fosfato de calcio. Por ejemplo, el pH de las aguas residuales que van a introducirse en la entrada 30 del primer sistema 18 de separación puede mantenerse o ajustarse a por debajo de aproximadamente 3, normalmente a por debajo de aproximadamente 2,8, y en algunos casos a por debajo de aproximadamente 2,5, y en todavía otros casos a aproximadamente 2.

Puede usarse cualquier ácido según la presente invención que sirva para reducir o mantener el pH de una corriente al intervalo de pH deseado. Ejemplos adecuados incluyen ácido clorhídrico y ácido sulfúrico o mezclas de los mismos. La selección del ácido particular dependerá de varios factores, que incluyen, pero no se limitan a, disponibilidad y coste, además de otras consideraciones de deposición. Por ejemplo, el ácido clorhídrico puede ser preferible con respecto al ácido sulfúrico para evitar cualquier aumento de concentración de las especies de sulfato.

Asimismo, un álcali de la fuente 28 de álcali puede utilizarse para ajustar una o más propiedades químicas de las aguas residuales que van a tratarse en el segundo sistema 20 de separación. Al igual que con la adición de ácido, la adición de álcali puede utilizarse ventajosamente para controlar y/o mantener la solubilidad o equilibrio de una o más especies químicas. Por ejemplo, el pH de las aguas residuales tratadas del primer sistema 18 de separación puede ajustarse para promover la formación de especies de silicato o de fluoruro, o ambas, para facilitar la eliminación de las mismas de la corriente de aguas residuales en el segundo sistema 20 de separación. Similarmente, el pH puede ajustarse para favorecer la formación de especies de fosfato y de amoniaco para facilitar la eliminación de las mismas de la corriente de aguas residuales en el segundo sistema 20 de separación. Así, según una o más realizaciones de la presente invención, el pH de las aguas residuales en una entrada 32 del segundo sistema 20 de separación puede elevarse a al menos aproximadamente 6, en algunos casos a al menos aproximadamente 6,5, y en todavía más casos a entre aproximadamente 6 y aproximadamente 7. Los aumentos de pH también pueden facilitar la formación de sal orgánica y su eliminación de las mismas en el segundo sistema 20 de separación para mejorar la calidad de COT del efluente. Como se muestra en la FIG. 5, la composición relativa en equilibrio de especies de amonio y de amoniaco varía en función del pH. Condiciones de menor pH pueden promover la formación de especies de amoniaco, que pueden promover la

eliminación de las mismas en el primer sistema de separación. Además, como se muestra en la FIG. 6, la composición relativa en equilibrio de especies de ácido fosfórico y de fosfato varía en función del pH. Las condiciones de pH pueden controlarse para promover la formación de especies de H_2PO_4^- , que puede promover la eliminación de las mismas en el segundo sistema de separación. Puede usarse cualquier álcali según la presente invención que sirva para elevar el pH de una corriente al intervalo de pH deseado. Ejemplos adecuados para su uso como álcali incluyen sosa cáustica o hidróxido sódico, potasa cáustica o hidróxido potásico. Preferentemente, el ácido y el álcali comprenden especies que son adecuadas para la descarga a un cuerpo de agua. Como se usa en el presente documento, los términos especies contaminantes y no deseables se refieren a especies en las aguas residuales o las aguas residuales tratadas que tienen un límite de concentración definida. Los contaminantes incluyen, por ejemplo, especies que comprenden calcio, magnesio, sodio, potasio, aluminio, bario, amonio, bicarbonato, sulfato, cloruro, fosfato, nitrato, fluoruro, sílice, hierro y manganeso. Como se usa en el presente documento, el término materia orgánica puede incluir bacterias, microorganismos, algas, además de sólidos en suspensión que comprenden tal materia. También como se usa en el presente documento, el término desactivar se refiere a convertir la materia orgánica en adecuada para coagulación y/o floculación. La función y ventaja de estas y otras realizaciones de la presente invención se entenderá más completamente a partir del siguiente ejemplo. El siguiente ejemplo está previsto que ilustre los beneficios de la presente invención, pero no ejemplifica el alcance completo de la invención.

Ejemplo

Este ejemplo muestra la operación de un sistema de tratamiento de aguas residuales usado para realizar el procedimiento de la presente invención. En particular, el sistema 10 de tratamiento de aguas residuales, esquemáticamente mostrado en la FIG. 1, tuvo los sistemas 14 y 16 de pretratamiento que comprenden un clarificador y un filtro multimedia, respectivamente. El sistema de tratamiento de aguas residuales incluyó adicionalmente un primer sistema 18 de separación que comprende un primer aparato de ósmosis inversa y un segundo sistema 20 de separación que comprende un segundo aparato de ósmosis inversa. El sistema de tratamiento también incluyó el sistema 22 de tratamiento final compuesto de un pulidor de lechos mixtos.

El clarificador comprendió un sistema de tratamiento ACTIFLO[®], disponible de OTV SA, y utilizó NaOCl para desactivar, al menos parcialmente, cualquier materia orgánica. El clarificador también utilizó bentonita para promover la coagulación de la materia orgánica desactivada a aproximadamente 80 a aproximadamente 250 mg/l, dependiendo de la cantidad necesaria para coagular la materia orgánica. También se utilizó un agente polimérico no iónico, el polímero de alto peso molecular P1 142 de Betz Dearborn, Downers Grove, Illinois, en el clarificador para promover la floculación de la materia orgánica desactivada coagulada. El agente floculante se introdujo a una concentración de aproximadamente 1 mg/l. El efluente del clarificador tuvo una turbidez inferior a aproximadamente 3 UTN. El lodo y otro residuo semisólido del clarificador se devolvió al cubeto de acumulación o se desechó de otro modo.

El filtro multimedia utilizó medios que comprenden antracita, arena y granate para reducir la turbidez de las aguas residuales a menos de aproximadamente 2 UTN y para reducir el IDS a menos de aproximadamente 4.

El pulidor de lechos mixtos utilizó un lecho mixto de resinas de intercambio iónico DOWEX[™] MARATHON[™] A y DOWEX[™] MARATHON[™] C, cada una disponible de The Dow[™] Chemical Corporation, Midland, Michigan. El pulidor de lechos mixtos sirvió adicionalmente para controlar la concentración de NH_3 a por debajo de aproximadamente 1 mg/l, para reducir la concentración de especies de PO_4 a por debajo de aproximadamente 0,5 mg/l.

El primer aparato de ósmosis inversa utilizó membranas FILMTEC[™] BW30-365 de FilmTcc. Corporation, una filial de The Dow[™] Chemical Corporation, Midland, Michigan. Se operó a un caudal promedio de aproximadamente 407,0 l/m²/día a aproximadamente 1,7 a 2,0 MPa de presión de operación. El segundo aparato de ósmosis inversa también utilizó membranas FILMTEC[™] BW30-365. Se operó a un caudal promedio de aproximadamente 732,6 l/m²/día. Si fuera necesario, se añadió ácido (ácido clorhídrico) de una fuente de ácido a la corriente de aguas residuales influentes antes del tratamiento en el primer aparato de ósmosis inversa para controlar el pH a por debajo de aproximadamente 3. Se añadió álcali, hidróxido sódico, a la corriente de aguas residuales después del primer aparato de ósmosis inversa y antes de la introducción en el segundo aparato de ósmosis inversa para elevar el pH a entre aproximadamente 6 y aproximadamente 7. Las aguas residuales influentes se recuperaron de un cubeto de acumulación de una instalación de fabricación de fosfato. Normalmente tuvo concentraciones contaminantes como se enumera en la Tabla 2. El pH de las aguas residuales influentes en el primer aparato de ósmosis inversa se ajustó o se mantuvo a entre aproximadamente 2 a 2,8 para mantener o promover la complejación de la sílice y fluoruro para formar especies de ácido hidrof fluorosilícico, reduciéndose así el potencial de eliminación de cascarilla asociado a la sílice y fluoruro de calcio. Las condiciones de pH también sirvieron para desplazar el equilibrio para favorecer la formación de especies de ácido fosfórico, bisulfato de calcio y amonio y, por consiguiente, se redujo el potencial de eliminación de cascarilla asociado a fosfato de calcio y sulfato de calcio, mientras que se promovió la eliminación de amoniaco. La Tabla 2 enumera las propiedades, que incluyen las concentraciones de contaminantes, de la corriente de permeado del primer aparato de ósmosis inversa (composición de permeado del primer paso). La Tabla 2 también enumera las propiedades y concentraciones de contaminantes de la corriente de permeado del segundo aparato de ósmosis inversa (composición de permeado del

segundo paso). Los datos muestran que los sistemas y técnicas de la presente invención pueden usarse para tratar las aguas residuales y producir un efluente adecuado para la descarga que cumpla o supere los requisitos de descarga de aguas de BPA. Este ejemplo también ilustró el uso de un sistema de tratamiento de aguas residuales que tenía menores costes con respecto a sistemas tradicionales mientras que se evita la deposición de lodo de cal y otros productos químicos del pretratamiento.

5

Tabla 2. Composición de las aguas residuales (en mg/l a menos que se indique).

Constituyente	Composición del influente	Composición del permeado del primer paso	Composición del permeado del segundo paso
Calcio	551	0,25	0,1
Magnesio	229	0,074	0,025
Sodio	1,299	50,7	1,4
Potasio	196	0,86	0,021
Aluminio	8,4	0,05	0,05
Bario	0,02	0,001	0,001
Amonio	600	5,2	0,27
Bicarbonatos	0,78	-	2,4
Sulfatos	5,200	5,5	0,2
Cloruros	100	14	0,26
Fosfatos	1,600	1,1	0,004
Nitratos	0,26	0,16	0,014
Fluoruros	150	35	0,54
Sílice	200	0,61	0,3
Hierro	5,6	0,02	0,025
Manganeso	2,9	0,006	0,005
STD	11,500	111	15
SST	24	4	-
DBO	17	0,74	0,2
COT	66	1,0	0,55
NTK	650	5,9	1
pH	2,8	2,9	6,3
Turbidez (UTN)	14	0,25	0,05
Color (UPC)	110	5	5

Aunque se han descrito e ilustrado varias realizaciones de la invención en el presente documento, los expertos habituales en la materia idearán fácilmente una variedad de otros sistemas y estructuras para realizar las funciones y/u obtener los resultados o ventajas descritos en el presente documento, y cada una de tales variaciones o modificaciones se considera que está dentro del ámbito de la presente invención. Más generalmente, los expertos en la materia apreciarán fácilmente que todos los parámetros, dimensiones, materiales y configuraciones en el presente documento se describen a modo de ejemplo y que los parámetros, dimensiones, materiales y configuraciones reales dependen de aplicaciones específicas

10

para las que se usan las enseñanzas de la presente invención. Así, el tamaño y capacidad de cada una de las operaciones unitarias variaría dependiendo de varias consideraciones específicas para una instalación. Además, los materiales de construcción particulares de los recipientes, bombas y otros componentes del sistema de la presente invención también dependerían de las consideraciones de instalación específicas particulares, pero la selección, construcción y diseño de tales componentes y sistemas estaría dentro del alcance de los expertos en la materia. Por ejemplo, los expertos en la materia reconocerían que el acero inoxidable debería usarse como materiales de construcción de operaciones unitarias para servicio o aplicaciones en las que el acero al carbono sería inadecuado. Los expertos en la materia reconocerán, o podrán determinar, usando no más de experimentación rutinaria, equivalentes a las realizaciones específicas de la invención descritas en el presente documento. Por tanto, se entiende que las realizaciones en el presente documento se desvelan presentadas a modo de ejemplo solo y que, dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas y equivalentes a las mismas, la invención puede ponerse en práctica de otro modo distinto al específicamente descrito. La presente invención se refiere a cada procedimiento individual descrito en el presente documento.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de eliminación de fluoruros de aguas residuales influentes que comprende:
 - a. dirigir las aguas residuales a un primer sistema de ósmosis inversa y eliminar fluoruros de las aguas residuales;
 - b. antes de entrar las aguas residuales en el primer sistema de ósmosis inversa, ajustar o mantener el pH de las aguas residuales a menos de aproximadamente 3,5;
 - c. dirigir las aguas residuales del primer sistema de ósmosis inversa a un segundo sistema de ósmosis inversa y eliminar los fluoruros de las aguas residuales;
 - d. ajustar el pH de las aguas residuales al alza después de someter las aguas residuales a tratamiento en el primer sistema de ósmosis inversa y antes del tratamiento en el segundo sistema de ósmosis inversa;
- 5 **caracterizado porque** las aguas residuales incluyen sílice y el procedimiento incluye formar ácido hidrofúorossilícico en las aguas residuales antes de que las aguas residuales se dirijan a través del primer sistema de ósmosis inversa, y eliminar fluoruros y silicato con el primer sistema de ósmosis inversa.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las aguas residuales influentes también incluyen calcio, sulfatos y fosfatos.
- 15 3. El procedimiento de la reivindicación 1 que incluye filtrar las aguas residuales antes de que las aguas residuales se dirijan al primer sistema de ósmosis inversa.
- 20 4. El procedimiento de la reivindicación 1 que incluye dirigir las aguas residuales a través de un sistema de floculación lastrado de microarena u otro tipo de procedimiento de clarificación antes de dirigir las aguas residuales al primer sistema de ósmosis inversa.
- 25 5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el sistema de floculación lastrada con microarena u otro tipo de sistema de clarificación produce un efluente clarificado y el procedimiento incluye filtrar el efluente clarificado del sistema de floculación lastrado de microarena u otro tipo de sistema de clarificación y dirigir el efluente filtrado del sistema de floculación lastrado al primer sistema de ósmosis inversa.
- 30 6. El procedimiento de la reivindicación 1 que incluye ajustar el pH de las aguas residuales al alza a al menos aproximadamente 6 o más antes de dirigir las aguas residuales a través del segundo sistema de ósmosis inversa.
- 35 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las aguas residuales incluyen adicionalmente fosfatos, calcio y sulfatos.
- 40 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que pH del efluente de aguas residuales del primer sistema de ósmosis inversa se ajusta al alza para favorecer la formación de iones fluoruro y silicato o para convertir cualquier ácido débilmente ionizado en forma de sal.
- 45 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las aguas residuales incluyen adicionalmente calcio, amoníaco y fosfatos o metales.
- 50 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las aguas residuales incluyen algas y el procedimiento incluye mezclar cloro o subproducto del cloro con las aguas residuales para matar las algas, y mezclar bentonita con las aguas residuales para absorber o desestabilizar las algas.
- 55 11. El procedimiento de la reivindicación 1, que incluye dirigir las aguas residuales a través de un sistema de floculación lastrado u otro tipo de sistema de clarificación antes de dirigir las aguas residuales al primer sistema de ósmosis inversa, y en el que las aguas residuales incluyen algas y el procedimiento implica mezclar cloro o un subproducto del cloro con las aguas residuales para destruir las algas y en el que las algas se eliminan en el sistema de floculación lastrada.
- 60 12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las aguas residuales incluyen calcio, fosfatos y sulfatos, y el procedimiento incluye controlar el pH de manera que se acondicionen las aguas residuales para reducir las posibilidades de formación de fluoruro de calcio, fosfato de calcio o carbonato cálcico y sulfato de calcio.
- 65 13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ajuste del pH del efluente de aguas residuales del primer sistema de ósmosis inversa al alza hace que los fluoruros y la sílice en las aguas residuales adquieran la forma de iones fluoruro y silicato que se eliminan de las aguas residuales en el segundo sistema de ósmosis inversa.
- 70 14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las aguas residuales también incluyen sulfatos, fosfatos y amoníaco, y en el que antes de entrar en el primer sistema de ósmosis inversa el pH de las aguas residuales se controla de manera

que se favorezca la formación de bisulfatos, iones ácido fosfórico y amonio, y en el que el ajuste del pH del efluente de aguas residuales del primer sistema de ósmosis inversa al alza condiciona las aguas residuales para favorecer formación de iones fosfato y generalmente aumenta la ionización de algunos extractos orgánicos que contribuyen a la eliminación de fosfatos, extractos orgánicos y amoniaco de las aguas residuales.

- 5 15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las aguas residuales influentes tienen un pH inferior a 3,5.
16. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que el ajuste al alza del pH de las aguas residuales se produce después de que las aguas residuales salgan del primer sistema de ósmosis inversa.
17. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que el pH del efluente de las aguas residuales del primer sistema de ósmosis inversa se ajusta al alza a aproximadamente 6 o superior.
- 10 18. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las aguas residuales se originan a partir de una corriente de aguas residuales influente que tienen un pH de 3,5 o menor, y en el que las aguas residuales están sometidas a uno o más pretratamientos aguas arriba del primer sistema de ósmosis inversa, y en el que el procedimiento incluye mantener el pH de las aguas residuales a 3,5 o inferior a medida que las aguas residuales pasan a través de uno o más pretratamientos y antes de que las aguas residuales entren en el primer sistema de ósmosis inversa.

15

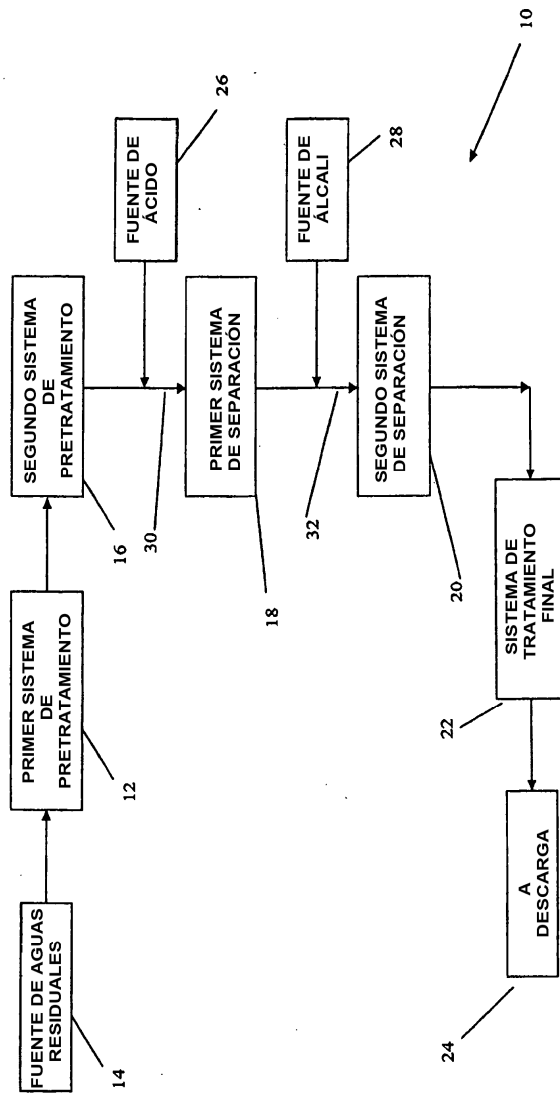


FIG. 1

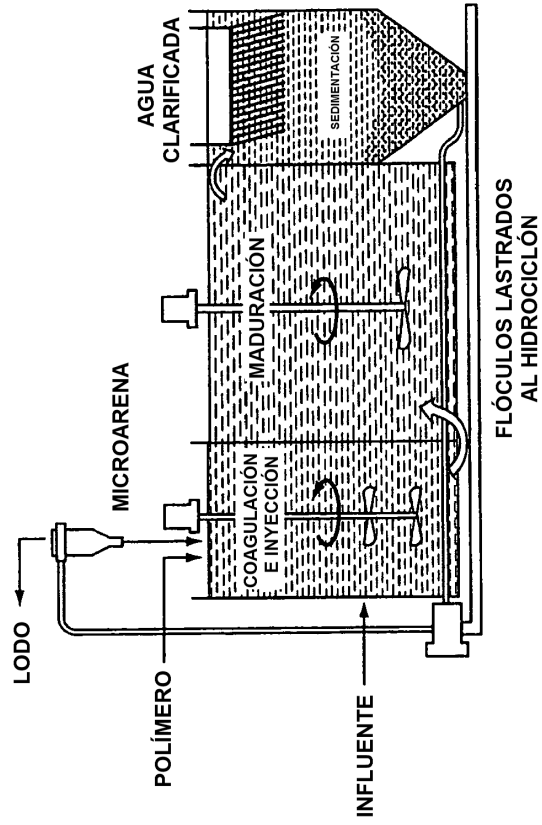


FIG. 2

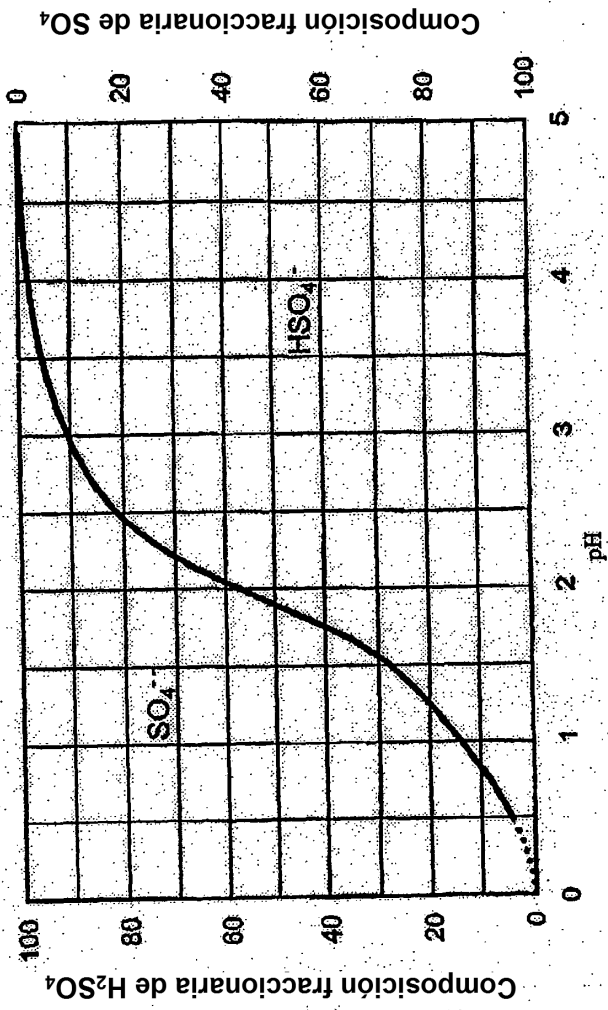


FIG. 3

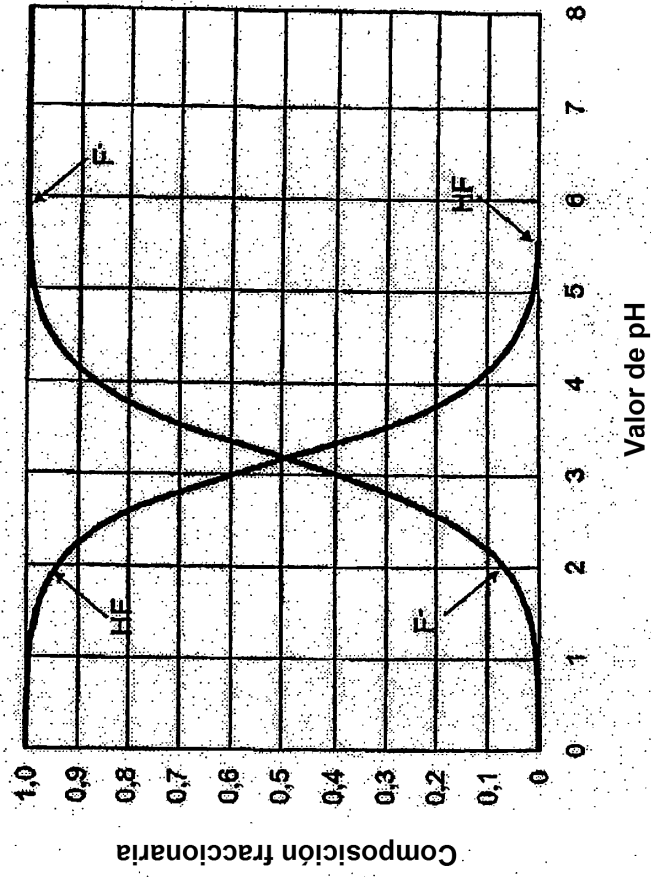


FIG. 4

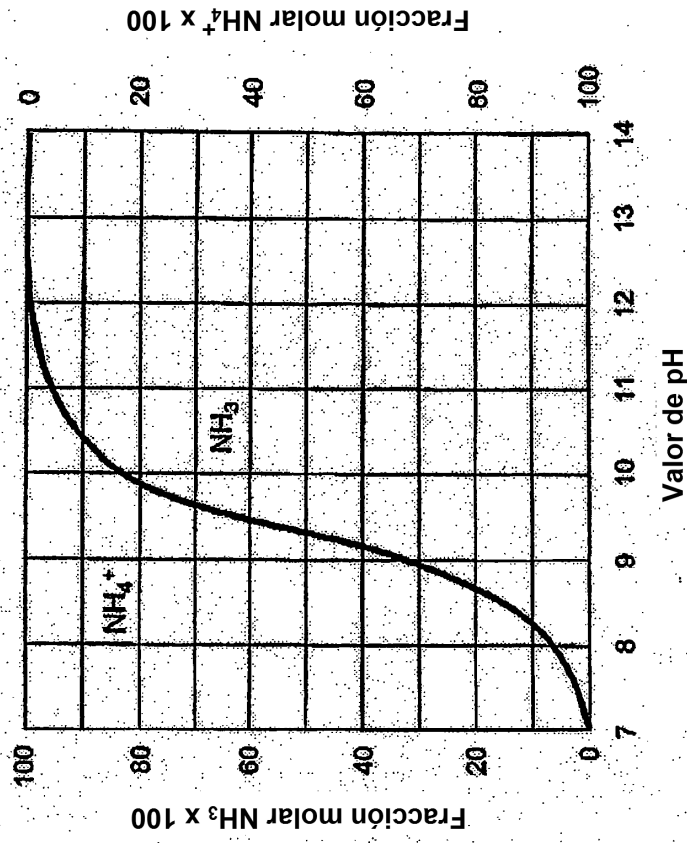


FIG. 5

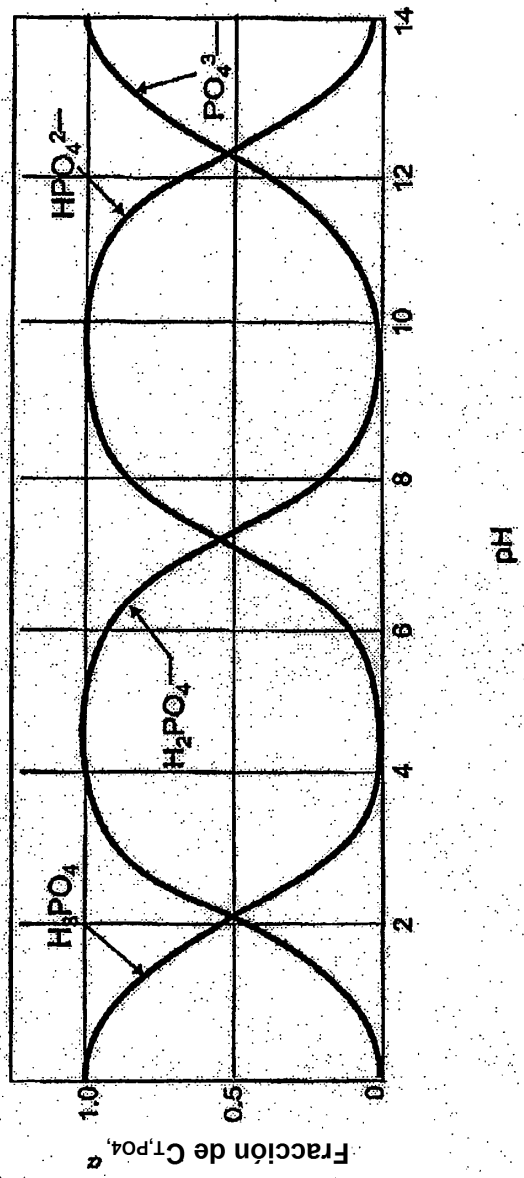


FIG. 6