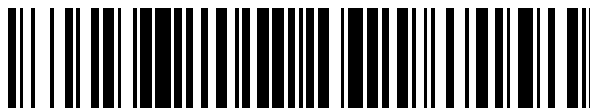


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 426**

21 Número de solicitud: 201430558

51 Int. Cl.:

C02F 11/00

(2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

15.04.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

16.10.2015

71 Solicitantes:

**FUNDACION IMDEA AGUA (100.0%)
C/ Punto Net 4 2º piso, Edif. ZYE
28850 Alcalá de Henares (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**DE MIGUEL GARCÍA, Ángel;
GARCÍA CALVO, Eloy;
DE BUSTAMANTE GUTIÉRREZ, Irene y
LADO GARRIDO, Julio**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Proceso para el tratamiento de aguas procedentes de lodos bentoníticos**

57 Resumen:

Proceso para el tratamiento de agua procedente de lodos bentoníticos que comprende las etapas de burbujeo en una columna de CO₂ y sedimentación tal y como se define en la descripción.

ES 2 548 426 A1

PROCESO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS PROCEDENTES DE LODOS
BENTONÍTCOS

DESCRIPCIÓN

5

La presente invención se refiere a un proceso para el tratamiento de agua procedente de lodos bentoníticos.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10

La bentonita es una arcilla compuesta por minerales de la familia de las smectitas, las cuales, a su vez, se pueden subdividir en siete grandes grupos.

15

Generalmente la bentonita está compuesta por un 80% de montmorillonita, nombre que recibe uno de los grandes grupos de smectitas. Todas se caracterizan por tener una unidad estructural básica de tres capas, con disposición 2:1, lo que consiste en dos capas de tetraedros por cada capa de octaedros.

20

La bentonita tiene un elevado límite líquido, lo que implica que la mezcla no pierde estabilidad o consistencia cuando se le añade distintos volúmenes de agua. La principal característica de estos lodos es que al ser amasados pierden resistencia, comportándose como un fluido, sin embargo al quedar en reposo, vuelven a adquirir dicha resistencia. En el caso de la industria constructiva, la bentonita es muy utilizada en procesos de excavación: construcción de sondeos, pantallas de hormigón, túneles, etc. En estos casos, la bentonita y gracias a sus propiedades tixotrópicas y de viscosidad es utilizada para soportar las presiones del terreno sobre el hueco excavado, para refrigerar la cabeza cortante e impermeabilizar las paredes de la excavación impidiendo las filtraciones de agua procedentes de la formación geológica durante el proceso constructivo. Para ello, es necesario que el lodo (suspensión de bentonitas en agua) mantenga unas propiedades reológicas determinadas, que permitan sostener las paredes durante el proceso de excavación.

25

30

Algunos factores pueden hacer que la bentonita pierda su efectividad:

- Ataques bacterianos
- Altas temperaturas
- Degradación mecánica

35

- Presencia de iones que elevan la dureza de las aguas

Tanto en aguas superficiales como en agua con altos niveles de salinidad, la atracción entre partículas y la repulsión operan de forma simultánea:

5

- Las fuerzas de atracción de Van der Waals son independientes de la concentración salina
- La repulsión electrostática decrece con el aumento de la salinidad.

10

Por lo tanto, en aguas con baja salinidad, la repulsión predomina, es decir, la suspensión se encuentra ampliamente defloculada ya que muy pocas partículas interactúan. Por otra lado, en aguas con elevada salinidad, la repulsión se reduce comenzando a predominar las fuerzas de atracción, y dando como resultado, la floculación de la suspensión.

15

Cuando una suspensión de bentonita de sodio es convertida en una suspensión de bentonita de calcio, según Van Olphen ("Forces between suspended bentonite particles, in *Clays and Clay Minerals*", Natl. Acad. Sci.---Natl. Res. Coun. pub. 456, pp. 204-224, 1956), se dan una serie de diferencias:

20

- La suspensión de bentonita de calcio es menos transparente y sedimenta más rápidamente que la suspensión de bentonita de sodio. Esta diferencia podría indicar un mayor tamaño de partícula media en la suspensión de bentonitas de calcio.

25

- La presencia de iones divalentes de calcio en el plano de la doble capa causa un mayor grado de asociaciones paralelas (o floculación) de las capas unidas que los iones sodios monovalentes. Esta asociación es lo que cabe esperarse a partir de la teoría de la doble capa eléctrica.

30

Stawinski et al. ("Influence of calcium and sodium concentration on the microstructure of bentonite and kaolin". *Clays and Clay Minerals*, Vol. 38, No. 6, 617-622, 1990) analizaron las estructuras de los agregados que forman la bentonita y la caolinita cuando se les añaden diferentes cantidades de Na y de Ca. Con sus ensayos concluyeron que los flóculos formados cuando se añade calcio son de mayor tamaño que los formados por la adición de sodio en la misma concentración.

35

Así pues, un factor esencial que determinará la estabilidad de los lodos de bentonitas es la salinidad del agua utilizada en su generación. De forma que aguas con elevada salinidad producirán lodos inestables, que tenderán a flocular y perderán por tanto sus propiedades reológicas. Por tanto, todo tratamiento cuyo objetivo sea el reciclaje de las aguas procedentes de lodos bentónicos debería estar enfocado en reducir la concentración de las sales disueltas.

Es imprescindible definir los límites de calidad hasta los que se necesita llegar, antes de proponer que tipo de tratamiento es más acorde para nuestras aguas. Para ello, se han realizado diversas experiencias en laboratorio, definiendo los límites en la concentración de los principales iones disueltos (Na^+ y Ca^{2+}) y que según la bibliografía, podrían dar problemas de floculación.

Identificados los responsables de los procesos de floculación, es importante establecer el punto en la línea de proceso en el que las aguas se contaminan con dichos iones.

La presencia de estos iones, Na^+ y Ca^{2+} puede provenir de diversas fuentes, como la concentración de las aguas de partida, aportes por aguas subterráneas, aportes por el terreno o incluso aportes por el cemento en los procesos de entibación. Pero la fuente que se ha identificado como más importante, es la adicción de cal (CaO) al lodo, antes del proceso de filtrado. Es la cal la responsable de los elevados pH y de las altas concentraciones de los iones Ca^{2+} . El problema es que la adicción de cal se hace necesario para el proceso de filtrado de lodos, por lo que el problema no se puede corregir en origen, y se hace inevitable la aplicación de un tratamiento corrector al final de proceso.

Los lodos de bentonitas son utilizados en las obras de construcción durante el proceso de entibación, gracias a sus propiedades para sujetar las paredes, antes del fraguado del hormigón. Para ello, es necesario que el lodo (suspensión de bentonitas en agua) mantenga unas propiedades reológicas determinadas, que permitan sostener las paredes durante el proceso de excavación. También cumplen funciones de refrigeración en la cabeza de corte de la perforadora. Estos lodos, son utilizados varias veces (por lo general tres vueltas) en función de los materiales atravesados. Cuando las pruebas de viscosidad y la propia experiencia del "lodero" lo hacen necesario, se separa el agua de la torta bentonítica.

El problema aparece, cuando una vez utilizado el lodo, y sometido al proceso de separación (bentonita y agua) mediante la aplicación de un filtro prensa, se trata de reutilizar el agua para generar nuevos lodos. Es en este momento, el agua, y debido a la variación de calidad que sufre durante el proceso constructivo, interfiere en el buen funcionamiento de la bentonita, formando un lodo inestable, que tiende a flocular, y pierde por tanto las propiedades necesarias para su aplicación.

Así pues, no es útil ningún tratamiento basado en la eliminación de sales mediante tecnologías de membrana o mediante intercambio iónico. En el primer caso debido a la rápida saturación y ensuciamiento de los filtros y la membrana por la precipitación de CaCO_3 , y en el segundo, debido a las altas conductividades de nuestras aguas de partida. Además, en el caso del intercambio iónico se produciría también una rápida colmatación de las resinas.

Por tanto, sería deseable disponer de un procedimiento de reciclaje de las aguas procedentes de lodos bentoníticos para reducir los consumos de agua que, a la vez, permita dotar al agua reciclada de la calidad suficiente para ser vertida en cumplimiento con los parámetros establecidos por la legislación.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Así pues, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para el tratamiento de agua procedente de lodos bentoníticos que comprende las etapas de:

i) introducción del agua procedente de lodos bentoníticos en una columna de burbujeo con

CO_2 caracterizado por:

- burbujear CO_2 en continuo,
- de forma homogénea,
- con una relación altura/diámetro de entre 8 y 12,
- a un pH entre 8 y 10,5,

- en una relación $Q_{\text{agua}}/Q_{\text{CO}_2}$ de entre 1,8 y 2,2, y

- durante un tiempo de residencia de entre 1,5 y 3 minutos; y

ii) sedimentación en un tiempo de retención hidráulico de entre 25 y 40 minutos y una carga hidráulica de entre 0,5 y 0,85 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

En otra realización la invención se refiere al proceso tal y como se ha definido anteriormente, que además comprende una etapa de filtración posterior a la etapa (ii) caracterizada porque se utiliza un filtro de arena.

5 En otra realización la invención se refiere al proceso tal y como se ha definido anteriormente, donde la relación altura/diámetro de la columna de burbujeo con CO₂ es de 10.

10 En otra realización la invención se refiere al proceso tal y como se ha definido anteriormente, donde el pH de la etapa (i) es de 8,27.

En otra realización la invención se refiere al proceso tal y como se ha definido anteriormente, donde el tiempo de residencia en la columna de burbujeo con CO₂ es de 2 minutos.

15 En otra realización la invención se refiere al proceso tal y como se ha definido anteriormente, donde el tiempo de retención hidráulico en la etapa (ii) es de 30 minutos.

20 En otra realización la invención se refiere al proceso tal y como se ha definido anteriormente, donde la sedimentación se selecciona de sedimentación zonal.

En otra realización la invención se refiere al proceso tal y como se ha definido anteriormente, donde la carga hidráulica es de 0,70 m³/m²h.

25 En otra realización la invención se refiere al proceso tal y como se ha definido anteriormente, donde el sedimentador es de tipo rectangular.

En otra realización la invención se refiere al proceso tal y como se ha definido anteriormente, caracterizado porque el sedimentador además comprende un deflector.

30 A lo largo de la presente invención, el término "lodo bentonítico" se refiere a una suspensión acuosa de bentonita (arcilla montmorillonítica), que gracias a sus propiedades reológicas es frecuentemente utilizado en construcción para evitar o reducir los derrumbes del terreno en los procesos de perforación o excavado.

35

El término “burbujear en continuo” se refiere al proceso por el cual el gas es inyectado en forma de burbujas sobre una fase líquida de flujo continuo que se pretende tratar.

5 El término “burbujear de forma homogénea” se refiere al proceso por el cuál el gas es inyectado de forma constante y homogénea sobre la base de la columna de tratamiento, asegurando un mayor contacto con la fase líquida

10 La relación “ $Q_{\text{agua}}/Q_{\text{CO}_2}$ ” significa la relación entre el caudal de agua tratado en la columna de burbujeo y el caudal de CO_2 inyectado en la base de la columna

El término “tiempo de residencia” se refiere a una distribución de probabilidad que describe la cantidad de tiempo que un elemento diferencial de un fluido puede pasar dentro de un reactor

15 El término “tiempo de retención hidráulico” se refiere al tiempo de permanencia del agua a tratar en el sedimentador

20 El término “filtro de arena” significa un filtro a presión sobre medio granular cuyo objetivo es la eliminación de los sólidos en suspensión que no son eliminados en la fase de sedimentación

25 El término “sedimentación zonal”, o sedimentación tipo III o retardada se refiera al tipo de sedimentación en la que existen una interacción entre las partículas que sedimentan, de tal forma que la masa de partículas sedimenta en conjunto como una unidad o zona espacial.

El término “sedimentador rectangular” se refiere al dispositivo de geometría rectangular en el que ocurre el proceso de sedimentación

30 El término “deflector” se refiere al dispositivo que reduce la velocidad de entrada del agua en el sedimentador y la homogeniza, evitando la existencia de canales preferenciales

El término “carga hidráulica” se refiere al volumen de agua que es suministrado al sedimentador por unidad de superficie y tiempo

35 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 y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

5

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1 representa un diagrama de Bjerrum.

FIG. 2 representa una propuesta de tratamiento para el reciclaje de las aguas.

10 **FIG. 3** Representa el diseño de un experimento para estimar las principales variables de la columna de burbujeo.

FIG 4 Representa la relación entre la conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$) y el pH a la salida de la columna de burbujeo.

15 **FIG 5** Representa la relación entre la conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$) y la Relación $Q_{\text{agua}}/Q_{\text{CO}_2}$ a la salida de la columna de burbujeo.

FIG 6 Avance de los frentes de sedimentación en función del tiempo (de izquierda a derecha).

FIG 7 Velocidad de sedimentación de los frentes de clarificación para las distintas experiencias realizadas.

20 **FIG 8** Evolución de la concentración de Sólidos en Suspensión en función del tiempo..

FIG 9 Resultado del test de floculación.

EJEMPLOS

25 A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo 1: Límites de los iones sodio y calcio

30 Para conocer los límites de calidad a partir de los cuales comienzan los procesos de floculación se ha realizado una experiencia basada en la dilución del agua bruta de entrada con agua destilada (cuya concentración de cationes se puede considerar despreciable). De esta forma, y conociendo en todo momento las variables de concentración de los diferentes cationes (principalmente Na^+ y Ca^{2+}), así como la relación existente entre ellos, se pueden
35 establecer los distintos límites de calidad a los que comienzan los procesos de floculación. Las diluciones preparadas fueron sometidas a un test de floculación (bentonita al 3%, 45 min

de agitación en el Jar Test (Phipps & Bird, "A Simplified Jar Test Procedure", Richmond, VA., January 1995.) y 15 h de reposo.

Como resultado del Jar Test, se observó la floculación a unas concentraciones de Na^+ de 176,3 ppm (173,5 teórico) y Ca^{2+} de 206,9 ppm (208 teórico). En la Tabla 1 se recogen los valores agregados de las dos experiencias realizadas. Se expresan en valores de concentración de los iones Na^+ y Ca^{2+} , tanto en mg/l, como en miliequivalente (meq). Además, se expresa la relación $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$.

Tabla 1. Analítica de las distintas diluciones, resultados del test de floculación y relación $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$

Test floculación	Na^+ ppm	Ca^{2+} ppm	Relación (ppm) $\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$	Na^+ meq/l	Ca^{2+} meq/l	Relación (meq) $\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$
No (1)	73,4	100,4	1,37	3,19	5,02	1,57
No (2)	131,9	153,7	1,17	5,73	7,69	1,34
No (1)	137,1	186,6	1,36	5,96	9,33	1,57
Si (2)	176,3	206,9	1,17	7,67	10,35	1,35
Si (2)	196,0	240,9	1,23	8,52	12,23	1,44
Si (2)	218,1	249,4	1,14	9,48	12,47	1,32
Si (2)	233,3	244,5	1,05	10,14	12,23	1,21

De las experiencias realizadas podemos concluir que los procesos de floculación están directamente relacionados con la concentración de iones Na^+ y Ca^{2+} y por tanto con la conductividad del agua.

Para los iones Na^+ y Ca^{2+} los límites se establecen en concentraciones de 135-175 ppm y 185-205 ppm respectivamente, con una relación $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ cercana a 1,5 y unas conductividades alrededor de los 3100 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Ejemplo 2: Límites del ión sodio

Puesto que el ión Ca^{2+} es mucho menos soluble en agua, es interesante conocer los límites de floculación de las bentonitas, en el caso de la presencia exclusiva del ión Na^+ . Para ello, se ha repetido el procedimiento anterior, pero en este caso, se han preparado diferentes

diluciones de agua con NaCl a concentraciones conocidas. Posteriormente se las ha sometido a un test de floculación, para determinar los límites. Para asegurarnos que el pH no interviene de forma directa en estos procesos, se han preparado las disoluciones a un pH de 7 y a un pH de 9,7. En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos.

5

Tabla 2. Límites con respecto al ión Na^+

En el cas o	[Na ⁺]	pH	Cond (μS/cm)	Test	[Na ⁺]	pH	Cond (μS/cm)	Test
	450	6,80	1.499	No	450	9,70	1.524	No
	550	7,02	2.340	No	550	9,71	2.350	No
	650	6,98	2.850	No	650	9,70	2.900	No
	700	7,05	3.280	Sí	700	9,70	3.460	Sí

del Na^+ (en solitario), el límite se establece entre los 650 y los 700 ppm y conductividades cercanas a los 3.000 μS/cm. Es muy importante conocer este límite, pues los procesos de precipitación son mucho más efectivos con el ión Ca^{2+} , de forma que el ión Na^+ puede ser más persistente en los distintos tratamientos, e irse acumulando en los distintos ciclos de reciclaje de las aguas.

15

Ejemplo 3: Eliminación de carbonatos por medio de burbujeo de CO_2 y posterior sedimentación

20

Fundamento teórico

25

El sistema CO_2 -Agua tiene una gran importancia en las aguas naturales. Es el responsable de controlar numerosas reacciones, actuando sobre el pH, debido a su efecto tampón. La concentración de carbonatos en agua, así como la especie predominante, está determinada por el pH, de forma que en aguas con pH elevados, la especie de carbonatos predominante debe ser el CO_3^{2-} .

30

En este caso particular, al tener unos pH tan elevados (superiores a 12), la especie predominante son los OH^- , debido a que estos también se encuentran relacionados con el sistema CO_2 -Agua (ver diagrama de Bjerrum de la Fig. 1 en el que se puede observar como en el sistema CO_2 -Agua, la especie de carbonato predominante viene determinada por el pH de la disolución así como por la presión parcial de CO_2). Un aumento en la presión parcial de CO_2 podría desplazar el sistema hacia la formación de carbonatos (HCO_3^- y CO_3^{2-}), reduciendo el pH y favoreciendo la formación de reacciones de precipitación con los

35

cationes presentes en el agua (Ca^{2+} en este caso). Al producirse estas reacciones, eliminaremos carbonatos del sistema, de forma que se podrá disolver más CO_2 y por tanto formarse más carbonatos. Este proceso se denomina carbonatación, y aunque ocurre de forma natural, es demasiado lento.

5

Las reacciones de precipitación están controladas por el pH, de forma que a pH demasiado bajos (menores a 8), la solubilidad de las sales aumentará, y no se producirá estos precipitados. Teóricamente se puede conocer el punto de pH al que la solubilidad del carbonato calcio es mínima, y por tanto, el punto donde conseguiremos una mayor eliminación de sales. Este punto se establece en 8,27.

10

De esta forma, y basándonos en el fundamento teórico, una inyección de CO_2 en el sistema, producirá un descenso del pH, desplazando la curva hacia la izquierda y permitiendo que la especie predominante en el equilibrio CO_2 -agua sea el bicarbonato. Este bicarbonato reaccionará con los iones Ca^{2+} , precipitando en forma de carbonato cálcico. Deberemos inyectar CO_2 hasta conseguir un pH cercano al de mínima solubilidad de CaCO_3 , de forma que podamos eliminar la mayor parte de iones Ca^{2+} del sistema, y reducir por tanto la conductividad.

15

20 Diseño del tratamiento

Se propone un tratamiento que siga el esquema de la Fig. 2, donde (1) es el agua bruta de entrada ($\text{pH} = 12,3$ y $\text{Cond.} > 8.000 \text{ MicroS/cm}$), (2) es el filtro prensa, (3) es la columna de burbujeo, (4) es el difusor, (5) es el sedimentador, (6) es el CaCO_3 precipitado y (7) es el agua tratada ($\text{pH} = \text{p}$ y $\text{Cond.} < 2.000 \text{ MicroS/cm}$). El tratamiento consta de una parte inicial, donde el agua es sometida a un burbujeo de CO_2 . Esto favorece el fenómeno de carbonatación, de forma que se reducirá la concentración de iones Ca^{2+} y la conductividad. En una segunda parte, el agua entra en un sedimentador, y al disminuir su velocidad, se produce la sedimentación del carbonato cálcico formado. El sistema funcionaría en continuo. Con este simple tratamiento debería bastar para obtener un agua de calidad suficiente para ser reutilizada.

25

30

Para el diseño de este sistema ha sido necesario realizar diversas experiencias de laboratorio, donde se han estimado las principales variables necesarias para el diseño tanto de las columnas de burbujeo como del sedimentador.

35

Diseño de la columna de burbujeo

La columna de burbujeo es el reactor donde se favorecen los procesos de carbonatación, por lo que debe ser diseñada para que la transferencia gas-líquido sea lo más rápido y eficaz posible. Para optimizar el tratamiento, se diseña un reactor que sea capaz de trabajar en continuo, de forma que el tamaño pueda ajustarse a las necesidades reales. Es un elemento esencial en el tratamiento, por lo que su diseño se deberá ajustar a los valores experimentales que se consideren más óptimos.

Las variables que determinarán el correcto funcionamiento de la columna de sedimentación son:

- pH operacional. Es necesario determinar el rango de pH óptimo para conseguir una mayor precipitación de carbonatos. Esta se consigue cuando la conductividad de las aguas sea menor.
- Relación $Q_{\text{agua}}/Q_{\text{CO}_2}$. Esta relación determina el pH final de la dilución. Aunque se debe ajustar en cada caso concreto, pues la difusión del gas dependerá mucho de la propia columna, es interesante conocer un orden de magnitud experimental.
- Tiempo de residencia. Inversamente proporcional al caudal de CO_2 y proporcional al caudal de agua.

Para el cálculo de estas variables, se ha desarrollado un experimento con una columna de burbujeo a escala (Fig. 3, donde (1) es el agua bruta de entrada (pH = 12,3 y Cond. > 8.000 MicroS/cm), (8) es el caudalímetro, (9) es la bala de CO_2 , (10) es el controlador de flujo, (3) es la columna de burbujeo, (4) es el difusor y (7) es el agua tratada (pH = p y Cond. < 2.000 MicroS/cm). La columna utilizada tenía un tamaño de 63 cm de altura por 8 cm de diámetro, y una relación altura/diámetro igual a 8. El caudal de agua usado era de 1,5 l/min, lo que nos daba un tiempo de residencia de 2 minutos. Gracias a la utilización de un controlador de flujo másico, se podía variar el caudal de CO_2 a burbujear. Al variar el caudal de CO_2 inyectado, se varía el pH final de la disolución. Para asegurarnos la validez de los resultados de cada experiencia, se dejaba trabajar la columna con las condiciones fijadas durante al menos 15 min.

Después de varios experimentos para determinar el pH y la Relación $Q_{\text{agua}}/Q_{\text{CO}_2}$ óptimas de funcionamiento. Se han considerado como óptimas aquellas que producen una menor conductividad en las aguas de salida. Para establecer el pH y la conductividad, fue

necesario dejar las muestras en reposo un cierto tiempo (alrededor de 1 min) para que se establezcan los valores. Así, en la Fig. 4 se muestra que el rango óptimo de pH es 1 y en la Fig. 5 se muestra que el rango óptimo de la Relación $Q_{\text{agua}}/Q_{\text{CO}_2}$ es 1.

- 5 Por tanto, aunque el pH teórico donde el carbonato cálcico alcanza su menor solubilidad se establece en 8,27, las experiencias realizadas demuestran que no existen grandes diferencias en el rango de pH establecido entre 8 y 10,5, de forma que los mejores rendimientos (máxima reducción de la conductividad) se consiguen en ese rango.
- 10 Por otro lado, la Relación $Q_{\text{agua}}/Q_{\text{CO}_2}$ óptima para obtener los máximos rendimientos se establece en un rango entre 1,8 y 2,2.

Estas variables se han estimado para un tiempo de residencia del agua en la columna de 2 min. Este tiempo se ha considerado óptimo en función de anteriores experiencias realizadas.

- 15 Así pues la columna debería cumplir las siguientes condiciones:

- R altura/diámetro de la columna = 10 para favorecer los procesos de transferencia del gas
- 20 • R $Q_{\text{agua}}/Q_{\text{CO}_2}$ = 1,8 - 2,2
- pH operacional = 8 – 10,5
- Tiempo de residencia del agua = 2 min

La entrada de agua bruta se debe producir por la parte inferior y la salida por la parte superior. El caudal de gas es regulado mediante un controlador de flujo másico, y se burbujeará con ayuda de un difusor colocado en la parte inferior de la columna. El

25 controlador de flujo másico se puede conectar a un pHmetro, o a un conductímetro, de forma que controle automáticamente la cantidad de gas necesaria. Debido a la inercia del sistema, el lugar correcto para medir el pH o la conductividad sería la entrada del sedimentador.

30 Puesto que se producirán deposiciones de carbonato cálcico sobre los distintos elementos de la columna, es necesario realizar limpiezas mediante una dilución de agua con HCl al 0,05%. Esta dilución ácida es suficiente para limpiar las posibles costras de carbonato cálcico.

35

Diseño del Sedimentador

La reacción de carbonatación es un proceso instantáneo, en el que precipita carbonato cálcico que debe ser eliminado del agua. Para ello, se propone la construcción de un sedimentador capaz de retirar un porcentaje elevado de los sólidos en suspensión (carbonato cálcico) generados en la columna.

Fundamento teórico de los procesos de sedimentación

La sedimentación es un proceso muy utilizado en los tratamientos de aguas residuales y que sirve para separar los sólidos en suspensión del agua. En este proceso, una vez se ha realizado el burbujeo de CO_2 y han ocurrido los fenómenos de carbonatación, obtenemos una mezcla de agua y carbonato cálcico en suspensión. La idea, es conseguir sedimentar ese carbonato cálcico del agua. Se podría separar mediante filtración, pero las elevadas concentraciones de sólidos en suspensión (T.S.S) lo hacen desaconsejable. Además, la sedimentación es un proceso que no requiere de energía externa, por lo que los costes operacionales son mucho menores.

Existen tres tipos de sedimentación en función del tipo de partículas, los tamaños y la formación o no de agregados. Estas son:

- Sedimentación discreta. Las partículas que se separan mantienen su individualidad, es decir no se someten a procesos de coalescencia con otras partículas. En este caso las propiedades físicas de las partículas no cambian durante el proceso.
- Sedimentación con floculación. La aglomeración de las partículas va acompañada de un cambio en la densidad y la velocidad de sedimentación.
- Sedimentación por zonas. Las partículas forman una especie de manta que sedimenta como una masa total presentando una interfase distinta con la fase líquida.

En este caso particular, la sedimentación que más se adecúa a las características de los sólidos generados es la sedimentación por zonas, aunque con algunos parecidos con la sedimentación discreta.

Diseño

Para el diseño del sedimentador es necesario calcular tres variables básicas:

- Velocidad de sedimentación
- El tiempo de retención hidráulico del sedimentador
- El área del sedimentador

5

Estas variables deben ser calculadas en laboratorio mediante curvas de sedimentación. Es muy importante que el burbujeo realizado antes de las experiencias sea homogéneo, pues el proceso de sedimentación dependerá de ello. Para elaborar las curvas de sedimentación se ha trabajado en "batch", realizando un burbujeo de 2,5 min sobre un volumen de 5 litros. Los

10

caudales de CO₂ han sido constantes para todas las muestras.

Se realizaron 7 experiencias diferentes, en las que además de estimar la velocidad de sedimentación, se calculó la variación en la concentración de Sólidos en Suspensión en función del tiempo.

15

La velocidad de sedimentación se calculará a partir de las curvas de sedimentación, que se logran al representar el avance del frente de sedimentación en función del tiempo. Al ser una sedimentación zonal y discreta, la velocidad de sedimentación es la pendiente de la curva. En este caso, la sedimentación tiene una velocidad constante (línea recta).

20

En las experiencias realizadas se observa la existencia de dos frentes de sedimentación. Un primer frente (que se deposita relativamente rápido) y que se corresponde con el Frente 1 (Fig. 6). Su tiempo de sedimentación es menor a 10 minutos. Y un segundo frente, o frente de clarificación, Frente 2, con una velocidad de sedimentación mucho menor. El avance del primer frente sólo se observó con claridad en una experiencia (experiencia V). En el resto de experiencias, aunque no se observó bien el avance, quedaba patente la existencia del mismo (Fig. 6). En el avance del segundo frente existe una gran variabilidad en las velocidades de sedimentación, debido principalmente a las posibles variaciones en el burbujeo inicial. A simple vista, queda patente que un porcentaje importante de la eliminación de los sólidos en suspensión se producen en el avance del Frente 1 ((1), Fig. 6). El avance del Frente 1 se comporta como una función logarítmica, con una sedimentación rápida y constante en los primeros minutos, que da paso a una disminución de la velocidad de sedimentación. Esto se debe a que este avance se comporta como una sedimentación zonal. En cambio, el Frente 2 ((2), Fig. 6) se comportan como una función lineal, siendo constante la velocidad de sedimentación. Se debe al comportamiento como una sedimentación discreta (ver Fig. 7 donde se muestra (1): experiencia I, pH = 9,86; (2):

35

experiencia II, pH = 9,5; (3): experiencia III, pH = 8,67; (4): experiencia IV, pH = 8,34; (5): experiencia V, pH = 10,36 y (6): experiencia VI, pH = 8,34).

Pero además, se estudió la variación de la concentración del T.S.S con el tiempo. Queda patente que aunque las velocidades de sedimentación del Frente 2 son muy variables, esto no interfiere demasiado en la eliminación de los S.S, pues esta se relaciona más con el Frente 1. En la Fig. 8 (donde (1) representa el valor medio) se puede observar que para un tiempo de unos 30 min, se han eliminado más del 80 % de los S.S. Para eliminar valores mayores nos tendríamos que ir a tiempos de retención mayores.

Una vez estimadas las velocidades de sedimentación (pendiente de la curva) y el tiempo de retención hidráulico (tiempo en el que estimemos que se produce la mayor parte de la eliminación de sólidos), es necesario calcular el área del sedimentador. Esto se debe a que los procesos de sedimentación están más relacionados con la superficie de sedimentación que con la altura del sedimentador. Existen dos metodologías para estimar el área necesaria para el sedimentador. En función de la velocidad de sedimentación o en función del tiempo de espesamiento. Ambas, están diseñadas para el tratamiento de aguas residuales, de forma que tendremos que tener en cuenta las posibles variaciones. En este caso, al tener dos frentes claros de sedimentación, y al ser el primer frente mucho más eficiente que el segundo, es más conveniente estimar el área en función del tiempo de espesamiento en vez de en función de la velocidad de sedimentación.

Para ello se utiliza la siguiente fórmula: $A = Qt_u/H_0$. Donde:

A= área

Q= caudal de entrada (m^3/s)

t_u = tiempo necesario para lograr la concentración necesaria (s)

H_0 = altura inicial de la interfase (m).

Así, t_u se corresponde con el tiempo necesario para lograr la clarificación deseada (30 min para una eliminación superior al 80 % de los S.S). Este tiempo se corresponde con el tiempo de retención hidráulico. De esta relación podemos extraer que: $L_w = H_0/t_u$, donde L_w es la carga hidráulica expresada en m^3/m^2h .

Así, aunque mediante un proceso de sedimentación se puede conseguir una reducción total de los T.S.S, es necesario establecer un límite, pues el tamaño final del equipo dependerá

de estas variables. Por ello, se ha establecido un tiempo óptimo de sedimentación de 30 min, con lo que aseguramos conseguir reducciones superiores al 80 % de T.S.S.

Fijado el tiempo de espesamiento, la carga hidráulica es de $0,70 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Con esta variable, se puede diseñar el sedimentador para cualquier caudal de entrada, y junto con el tiempo óptimo de sedimentación, las dimensiones del mismo (tabla 3).

Tabla 3. Variables experimentales para el diseño del sedimentador

Variables experimentales	
t_u (min)	30
H_0 (m)	0,356
L_w ($\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$)	0,70

Es necesario que el sedimentador final cumpla una serie de características, como que la longitud sea mayor a la anchura (en caso de que el sedimentador sea rectangular), que no existan zonas de corrientes preferentes, que la velocidad del agua sea lo suficientemente lenta como para que no arrastre los sólidos sedimentados, etc. Es imprescindible colocar deflectores a la entrada del agua, para evitar la aparición de pasos preferenciales. El diseño del sedimentador se realizará acorde al diseño de los “desarenadores” utilizados en tratamiento de aguas.

Resumen

Las principales variables de diseño que debe cumplir un tratamiento de estas características son las que se recogen en la tabla 4.

Tabla 4. Resumen de las principales variables experimentales

Principales variables de diseño			
Columna de Burbujeo		Sedimentador	
$R_{\text{altura/diámetro}}$	10	$T_{\text{retención hidráulico (min)}}$	30
$R_{Q_{\text{agua}}/Q_{\text{CO}_2}}$	1,8 – 2,2	L_w ($\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$)	0,70
$\text{pH}_{\text{operacional}}$	8 – 10,5		
$t_{\text{residencia (min)}}$	2		

Ejemplo 4: Experiencia piloto

Con las variables de diseño, se ha realizado una experiencia piloto en continuo de tratamiento de aguas procedente del filtrado de lodos bentoníticos. Con esta experiencia se trata de comprobar el correcto funcionamiento del proceso.

Para ello, se ha utilizado una columna con un volumen de 3 l, un tiempo de residencia de 2 min, y una capacidad de tratamiento de 1,5 l/min. Ha sido necesario suministrar 0,75 l/min de CO₂. El flujo de CO₂ se controló mediante un controlador de flujo másico, y el caudal de agua mediante un caudalímetro tipo rotámetro. El agua era introducida por la parte inferior de la columna con una bomba de impulsión, y salía por la parte superior por acción de la gravedad. La distancia que recorría el agua en el interior de la columna era de 60 cm, con una relación altura/diámetro cercana a 8.

El sedimentador tenía una superficie de 0,15 m², un volumen de 45 l, y un tiempo de retención hidráulico de 30 min. La carga hidráulica era ligeramente inferior a la establecida como óptima, debido a la imposibilidad de reducir el tamaño del recipiente usado como sedimentador.

La experiencia piloto ha conseguido unos resultados excelentes. Con una reducción de la conductividad superior al 80%, el agua resultante tiene un pH óptimo para su posterior uso, alrededor de 10,4. El T.S.S es inferior a 50 mg/l. El tratamiento ha sido capaz de eliminar casi la totalidad del ión Ca²⁺ (tabla 7).

Tabla 7. Análisis de las aguas antes y después del tratamiento

Muestra	Agua bruta	Agua Tratada	% de Reducción
CE uS/cm	8440,00	1550,00	81,63
pH	12,60	10,40	27,61
TAC	578,64	194,86	66,32
DUR	1185,98	194,86	
TSS	12,29	52,40	
aniones	mg/L	mg/L	
HCO ₃ ⁻	0,00	152,62	
CO ₃ ²⁻	13,80	42,24	

OH ⁻	564,84	0,00	100,00
SO ₄ ²⁻	52,41	54,96	
Cl ⁻	315,33	316,62	
cationes	mg/L	mg/L	
Na ⁺	310,83	305,64	
Ca ²⁺	474,39	5,64	98,81

Por otro lado el sedimentador ha demostrado una capacidad de remoción de sólidos en suspensión algo mayor a la esperada, en parte porque la superficie era un poco mayor, y por tanto tenía menor carga hidráulica. El sedimentador ha eliminado alrededor del 95 % de los sólidos en suspensión que entraban procedentes de las reacciones de precipitación de la columna de burbujeo. El tratamiento propuesto es capaz de retirar alrededor de 1,4 g de CaCO₃ por litro tratado.

El agua resultante ha sido sometida a diversos test de floculación, los cuáles han dado negativo. Además, se ha comprobado si existía alguna variación en los resultados de floculación con aguas a diferentes pH, de forma que se realizó el test con agua obtenida directamente de la experiencia piloto, y con agua a la que se le añadió HCl hasta un pH de 8,90. El resultado en ambas experiencias fue el mismo: No ha floculado (Fig. 9, donde (1) corresponde al agua limpia, (2) al agua bruta y (3) al agua tratada).

En esta experiencia queda demostrada la eficacia del sistema propuesto. Con un total de 800 litros de agua bruta (Fig. 9, (2)), se han obtenido 800 litros de agua tratada (Fig. 9, (3)) con la calidad suficiente como para ser reintroducida en el ciclo constructivo, dando lugar a nuevos lodos de excelente calidad.

Ejemplo 5: Adecuación a los requerimientos

Se ha realizado una simulación de las principales variables que debería cumplir un equipo de tratamiento de aguas basado en la tecnología de burbujeo de CO₂ y posterior sedimentación según los valores de caudales recogidos en la Tabla 5 y Tabla 6.

Tabla 5. Variables para el diseño de la columna de burbujeo.

	Columna de burbujeo		
$t_{\text{residencia}} = 2 \text{ min}$	Max	med1	med2
$Q \text{ (m}^3/\text{h)}$	20	14	10
$Q \text{ (l/min)}$	333,33	233,33	166,67
$Volumen_{\text{columna}} \text{ (m}^3\text{)}$	0,67	0,47	0,33
<i>Dimensiones (m)</i>			
<i>Altura</i>	4,4	3,7	3,5
<i>Superficie</i>	0,2	0,1	0,1
<i>Diámetro</i>	0,440	0,400	0,350
$R(A/D)$	9,965	9,284	9,899

Tabla 6. Variables para el diseño del sedimentador

	Sedimentador		
$t_{\text{retención hidáulico}} = 35 \text{ min}$	Max	med1	med2
$Q \text{ (m}^3/\text{h)}$	20	14	10
$Q \text{ (l/min)}$	333,33	233,33	166,67
$Lw \text{ (m}^3/\text{m}^2\text{h)}$	0,650	0,650	0,650
$\text{Volúmen (m}^3\text{)}$	11,67	8,17	5,83
<i>Dimensiones (m)</i>			
<i>Área</i>	30,77	21,54	15,38
<i>Altura</i>	0,379	0,379	0,379
<i>Largo</i>	8	7	6
<i>Ancho</i>	3,85	3,08	2,56
$R(\text{Largo/ancho})$	2,08	2,275	2,34

REIVINDICACIONES

1. Proceso para el tratamiento de agua procedente de lodos bentoníticos que comprende las etapas de:

- 5 i) introducción del agua procedente de lodos bentoníticos en una columna de burbujeo con CO_2 caracterizado por:
- burbujear CO_2 en continuo,
 - de forma homogénea,
 - con una relación altura/diámetro de entre 8 y 12,
 - 10 - a un pH entre 8 y 10,5,
 - en una relación $Q_{\text{agua}}/Q_{\text{CO}_2}$ de entre 1,8 y 2,2, y
 - durante un tiempo de residencia de entre 1,5 y 3 minutos; y
 - ii) sedimentación en un tiempo de retención hidráulico de entre 25 y 40 minutos y una carga hidráulica de entre 0,5 y 0,85 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

15

2. El proceso según la reivindicación 1, que además comprende una etapa de filtración posterior a la etapa (ii) caracterizada porque se utiliza un filtro de arena.

3. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la relación altura/diámetro de la columna de burbujeo con CO_2 es de 10.

20

4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el pH de la etapa (i) es de 8,27.

5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el tiempo de residencia en la columna de burbujeo con CO_2 es de 2 minutos.

25

6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el tiempo de retención hidráulico en la etapa (ii) es de 30 minutos.

30

7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la sedimentación se selecciona de sedimentación zonal.

8. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la carga hidráulica es de 0,70 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

35

9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el sedimentador es rectangular.

5 10. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el sedimentador además comprende un deflector.

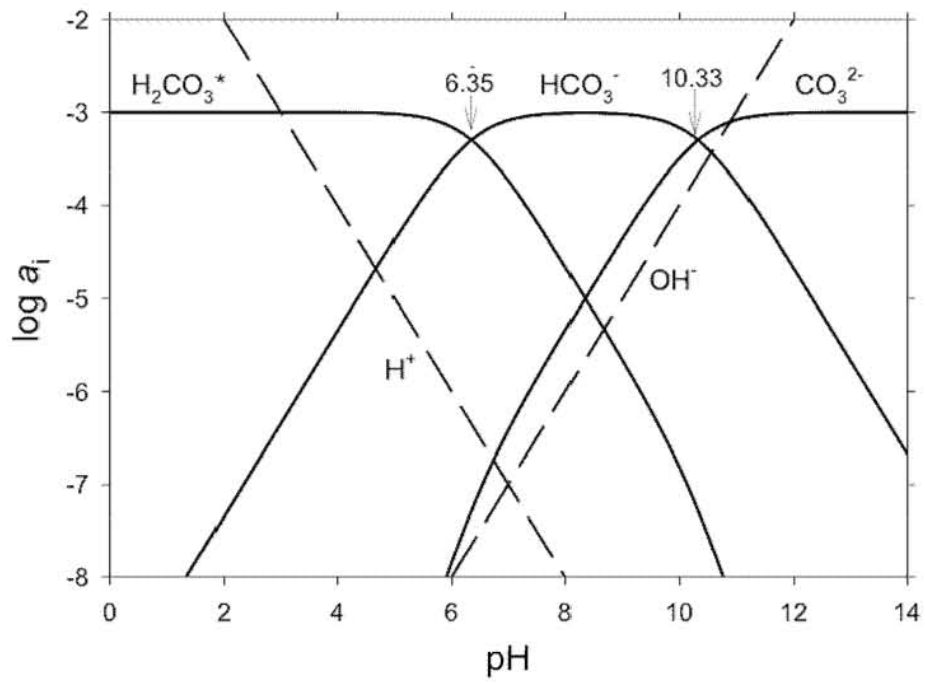


Fig. 1

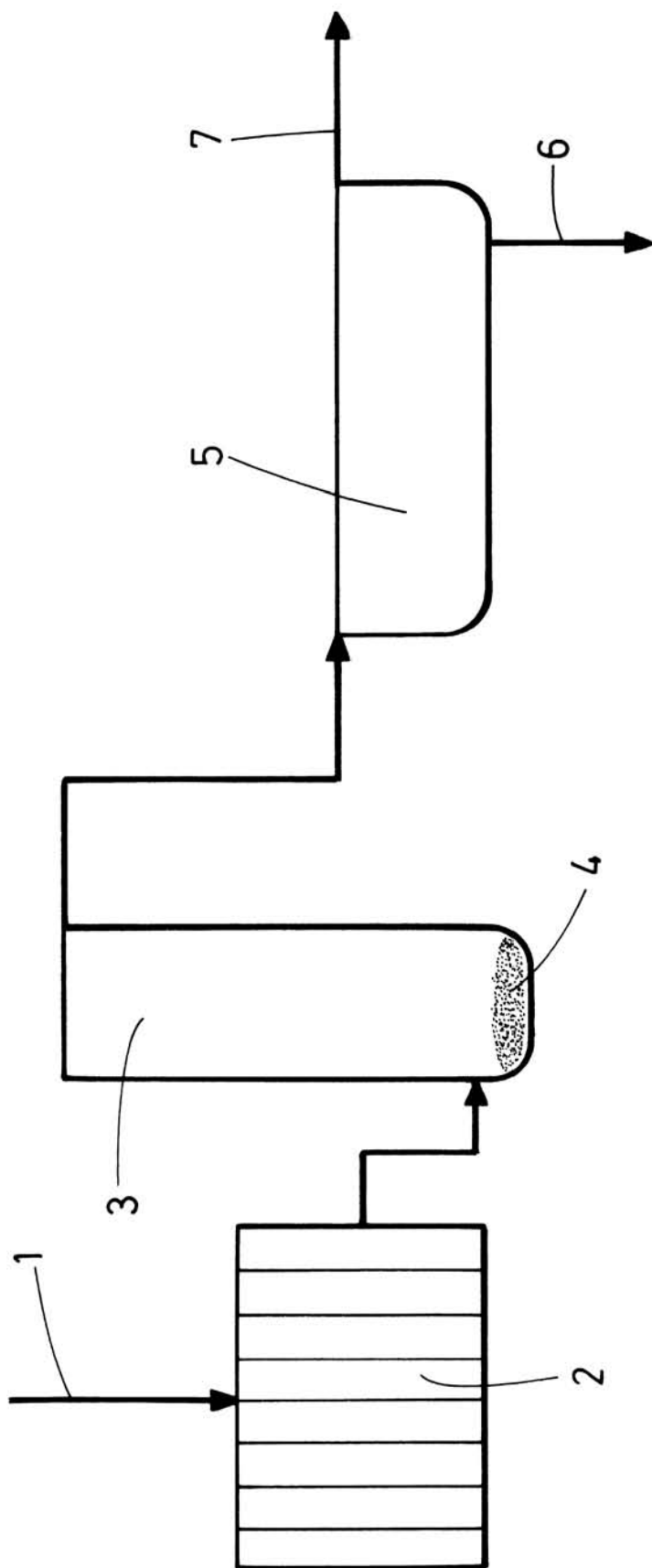


FIG.2

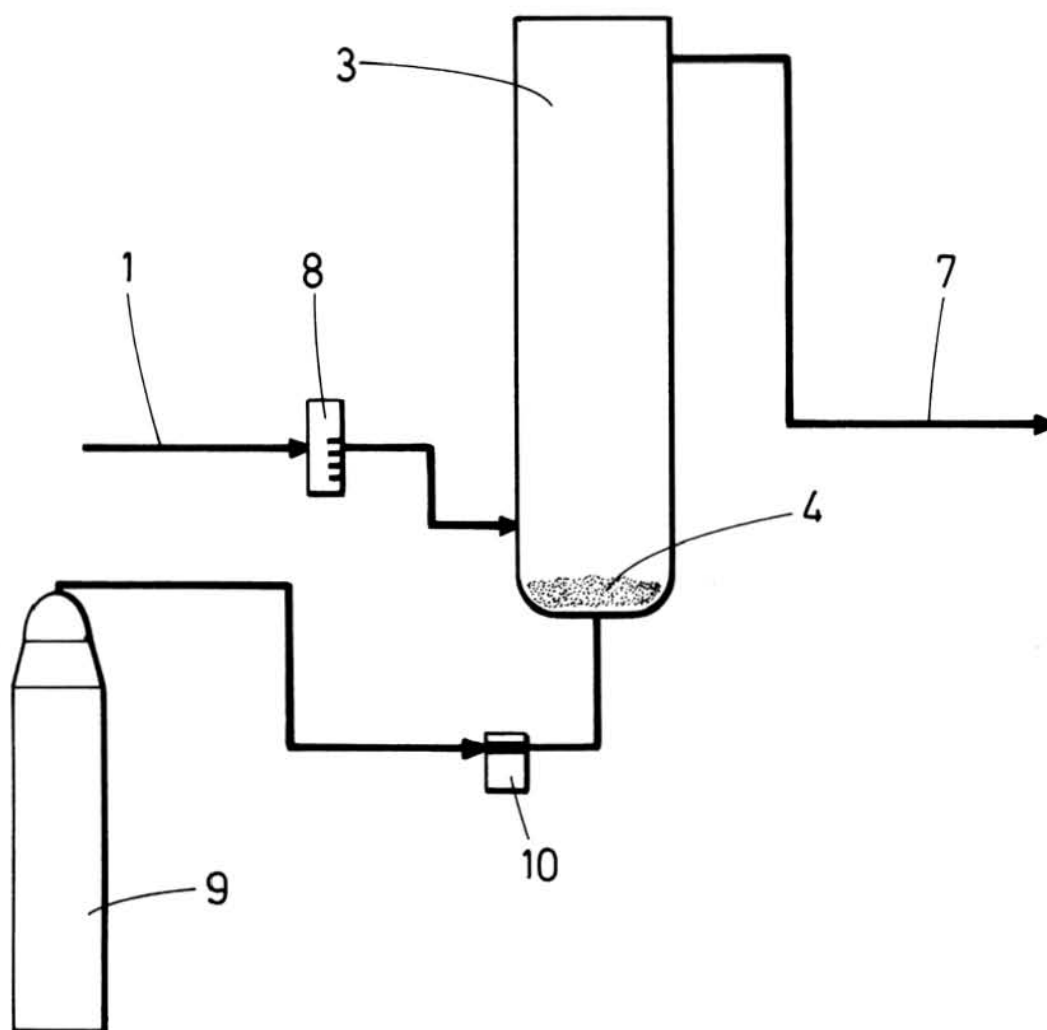


FIG.3

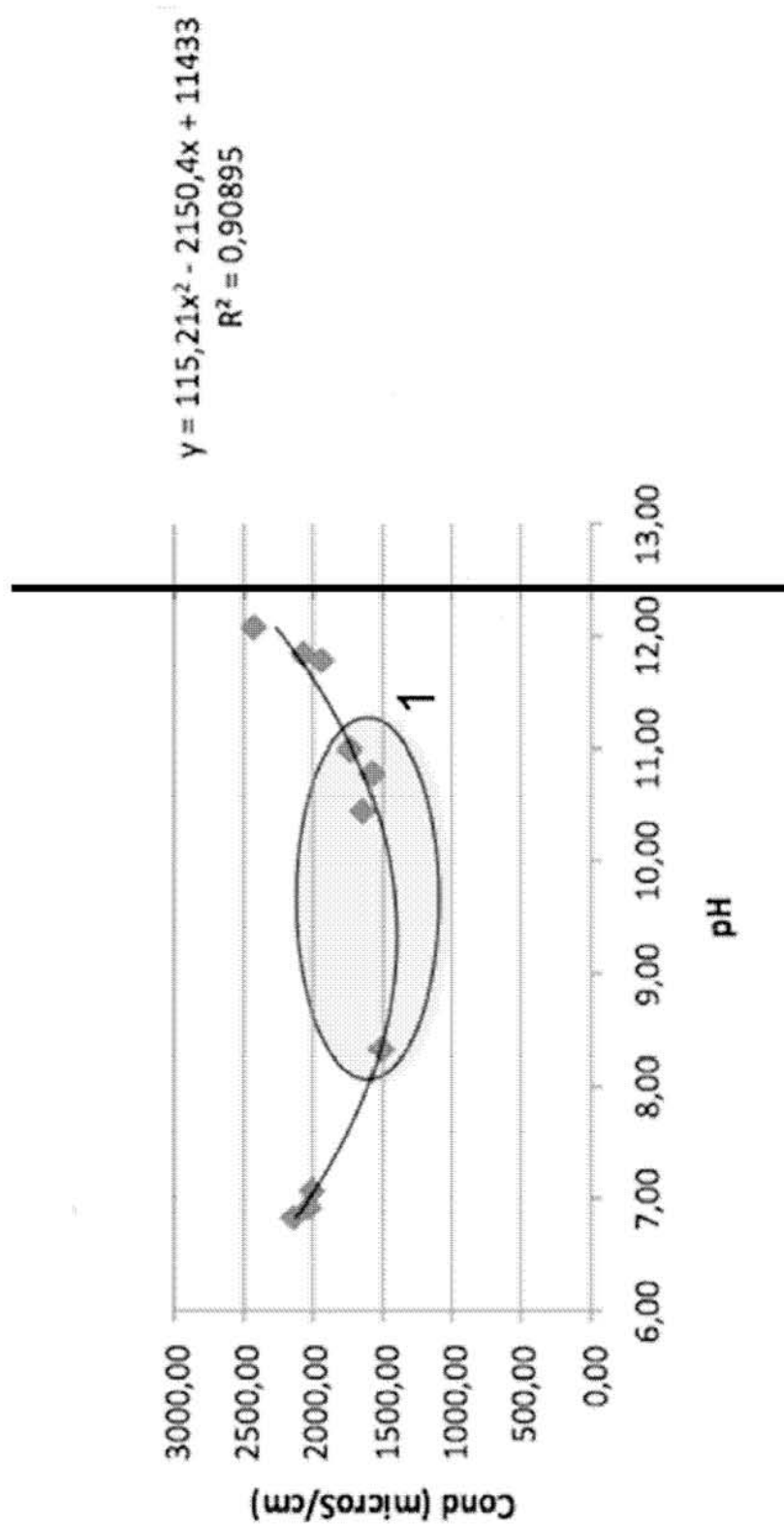


Fig. 4

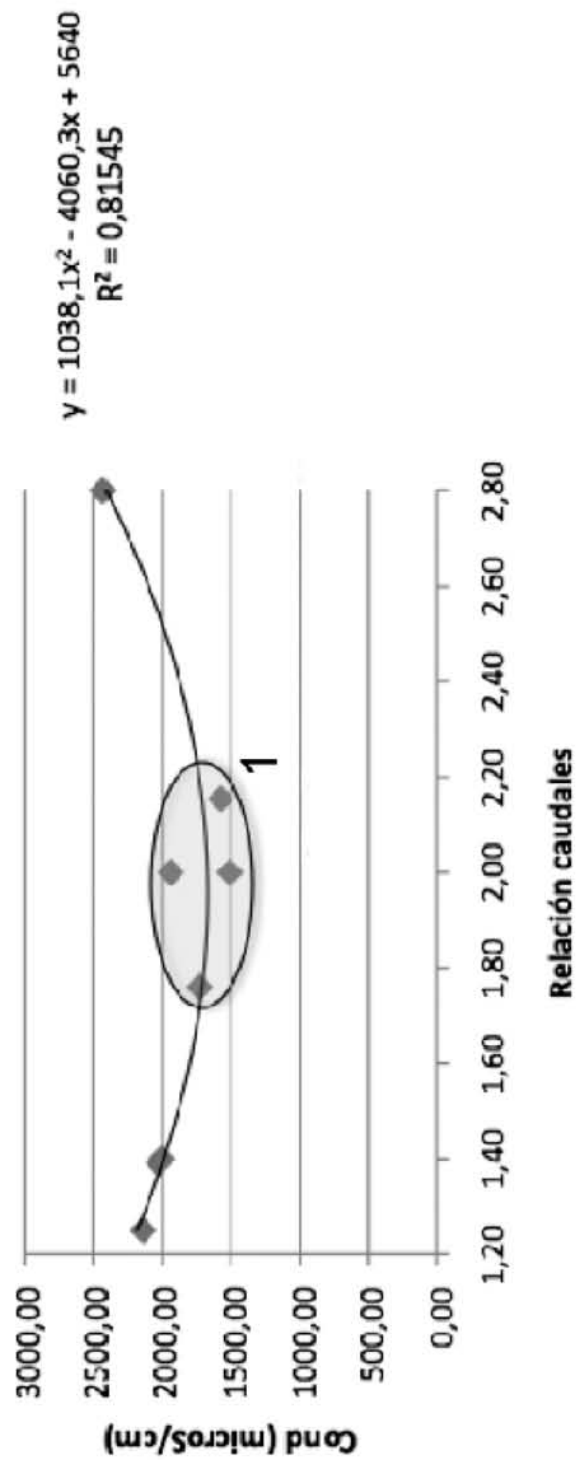


Fig. 5

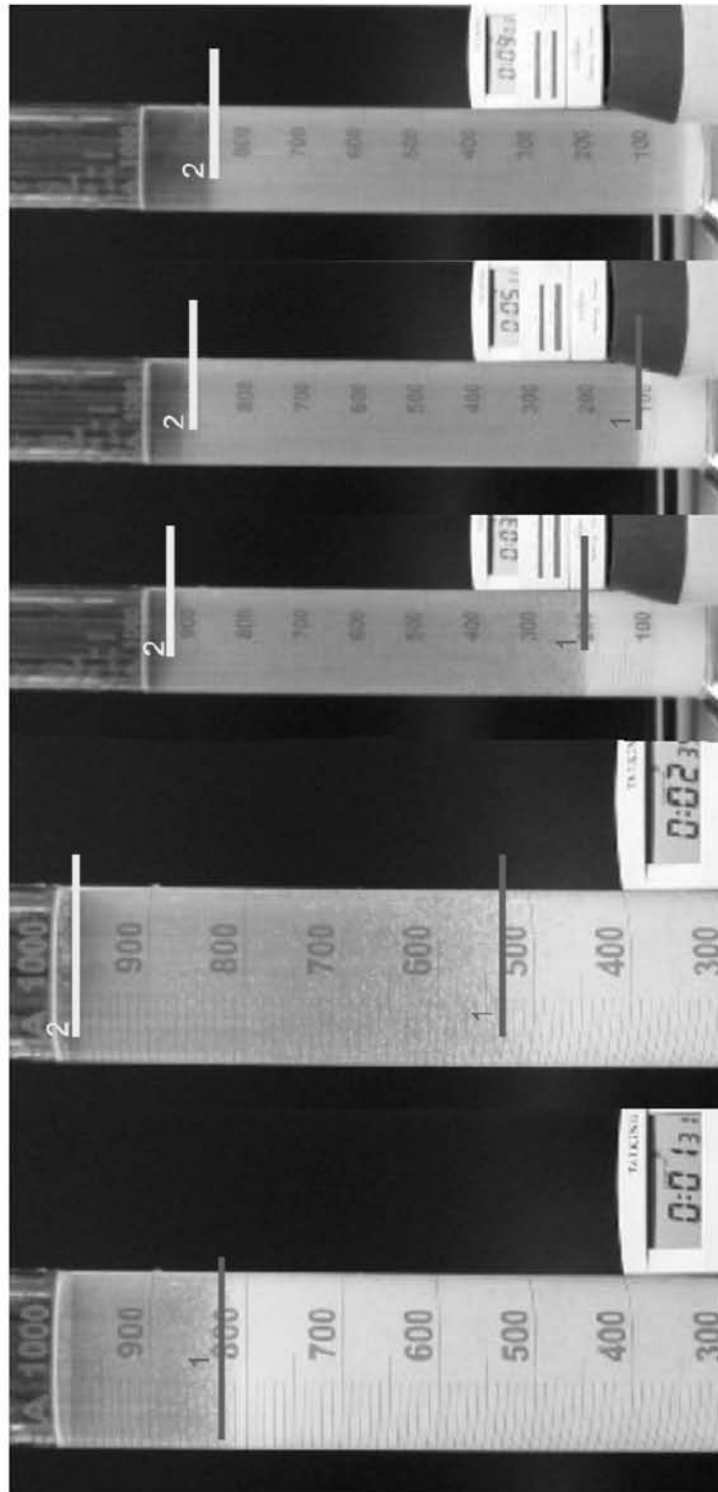


Fig. 6

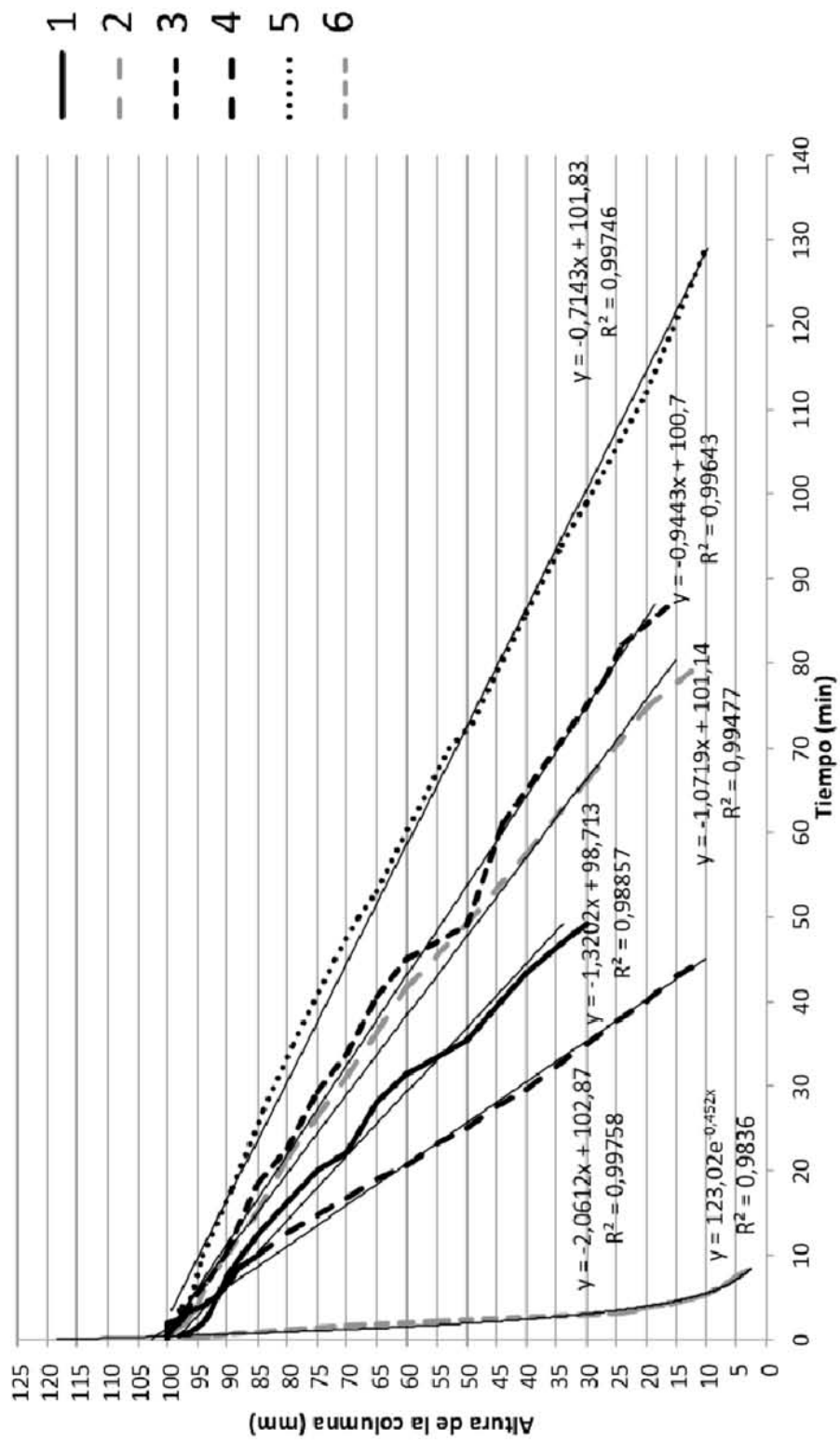


Fig. 7

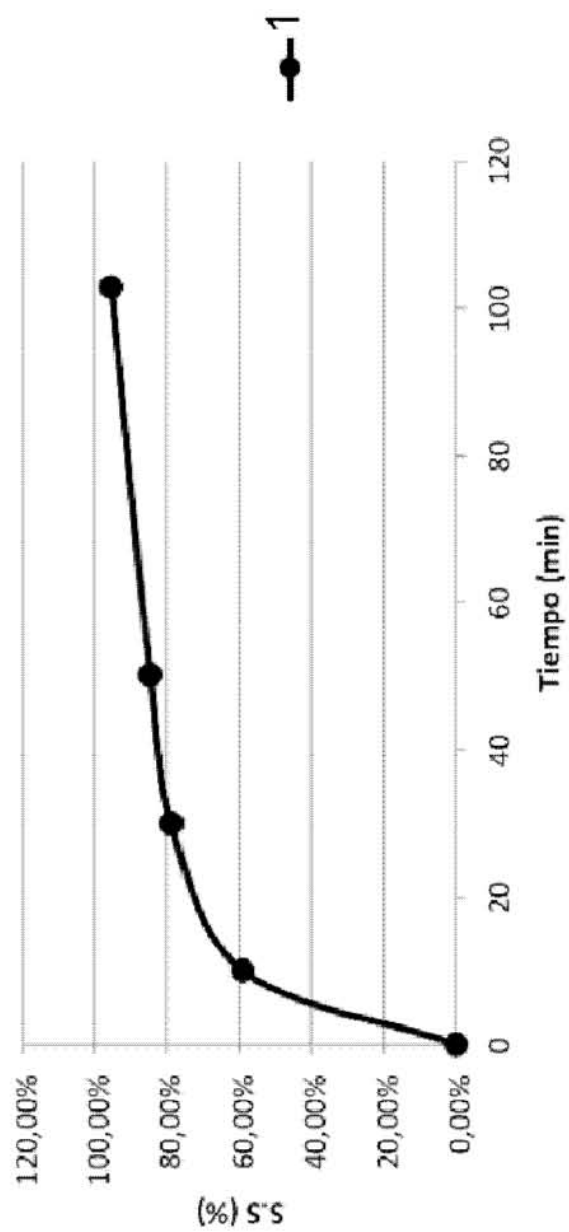


Fig. 8

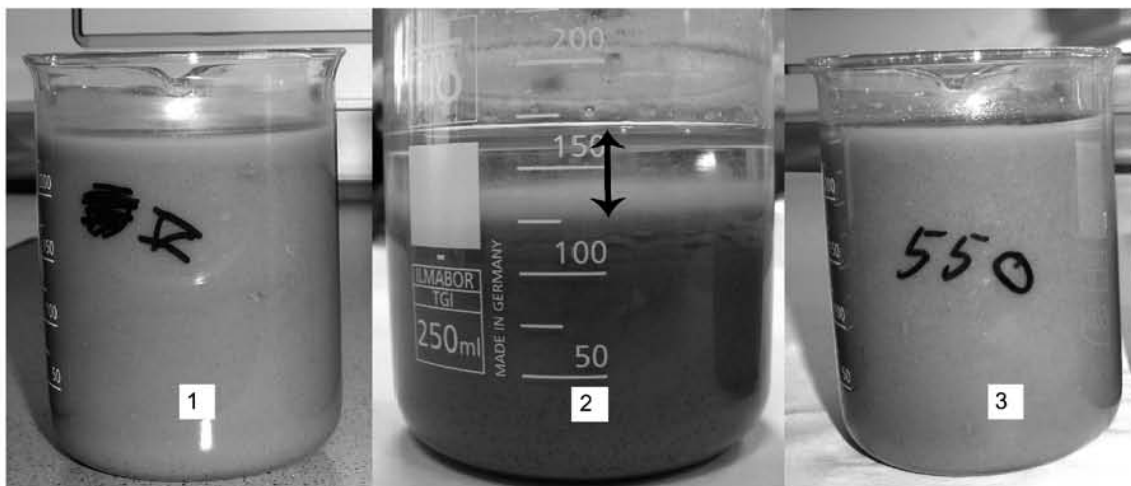


Fig. 9



- ②① N.º solicitud: 201430558
②② Fecha de presentación de la solicitud: 15.04.2014
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C02F11/00** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 5093008 A (CLIFFORD) 03.03.1992, todo el documento.	1-10
A	US 20130118994 A1 (ALTMAN) 16.05.2013, todo el documento.	1-10
A	US 4482459 A (SHIVER) 13.11.1984, todo el documento.	1-10
A	US 5961933 A (CASANAVE) 05.10.1999, todo el documento.	1-10
A	US 20090050572 A1 (MCGUIRE) 26.02.2009, todo el documento.	1-10

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
29.12.2014

Examinador
M. J. García Bueno

Página
1/4

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, GOOGLE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.12.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-10	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-10	SI
	Reivindicaciones	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 5093008 A (CLIFFORD)	03.03.1992
D02	US 20130118994 A1 (ALTMAN)	16.05.2013
D03	US 4482459 A (SHIVER)	13.11.1984
D04	US 5961933 A (CASANAVE)	05.10.1999
D05	US 20090050572 A1 (MCGUIRE)	26.02.2009

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 invención consiste en un proceso de tratamiento de aguas procedentes de líquidos bentoníticos que comprende las etapas de introducción de dicho agua en una columna de burbujeo en continuo y homogéneo con CO₂, y sedimentación en un tiempo de retención hidráulico de entre 25 y 40 minutos y una carga hidráulica de entre 0,5 y 0,85 m³/m²h (reivindicaciones 1-10).

El documento D01 consiste en un proceso de deshidratación y un aparato para la recuperación de agua procedente de residuos de fluidos de perforación para su reutilización en una operación de perforación activa que comprende etapas de floculación y coagulación (Todo el documento).

El documento D02 consiste en un método de tratamiento de agua que comprende las etapas de contacto del agua contaminada con un sistema de tratamiento de difusión de aireación para la introducción de burbujas, aireación del efluente, separación de sólidos, contacto de la corriente del efluente con un sistema de electro-coagulación y separación de sólidos con un sistema de filtración (ver todo el documento).

El documento D03 consiste en un proceso continuo para la recuperación de una suspensión de lodos y agua de los fluidos de perforación resultantes de las operaciones de perforación que comprende las etapas de separación sólido-líquido mediante métodos químicos y físicos de coagulación y floculación (ver todo el documento).

El documento D04 consiste en un procedimiento para el funcionamiento óptimo de una columna de burbujas en suspensión que comprende tres fases, líquida, sólida y gaseosa (ver todo el documento).

El documento D05 consiste en un procedimiento para la limpieza y el reciclaje de flujo de retorno, o el agua que se ha utilizado para la producción de gas o fluidos de perforación (ver todo el documento).

1.- NOVEDAD (Art. 6.1 Ley 11/1986) Y ACTIVIDAD INVENTIVA (Art. 8.1 Ley 11/1986).

Ninguno de los documentos citados en el Informe del Estado de la Técnica, o cualquier combinación relevante de ellos revela un proceso de tratamiento de aguas procedentes de lodos bentoníticos que comprende las etapas de paso de agua por columna de burbujeo con CO₂ y posterior sedimentación.

Por lo tanto, los documentos D01- D05 son solo documentos que reflejan el estado de la técnica. En consecuencia las reivindicaciones 1-10 de la presente solicitud de patente son nuevas e implican actividad inventiva según los artículos 6.1 y 8.1 Ley 11/1986.