

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 014**

51 Int. Cl.:

C02F 1/22 (2006.01)

B01D 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2012 E 12780308 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2015 EP 2763769**

54 Título: **Tratamiento de soluciones acuosas**

30 Prioridad:

04.10.2011 NL 2007531

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

02.03.2016

73 Titular/es:

**TECHNISCHE UNIVERSITEIT DELFT (100.0%)
Stevinweg 1
2628 CN Delft, NL**

72 Inventor/es:

**VAN SPRONSEN, JACOB y
WITKAMP, GEERT-JAN**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 562 014 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

Tratamiento de soluciones acuosas

- 5 La presente invención se dirige al tratamiento de soluciones acuosas y más en particular a un proceso para la recuperación o retiro de uno o más compuestos cristalizables de una solución acuosa.
- 10 Cuando se producen, retiran o recuperan los compuestos cristalizables de las soluciones acuosas, frecuentemente ocurre el problema de depósito de incrustaciones en el equipo.
- 15 El depósito de incrustaciones es un fenómeno que puede ocurrir en todos los tipos de procesos. Es una ocurrencia inesperada que provoca una serie de problemas operacionales tales como taponamiento del equipo, uso ineficiente de productos químicos, aumento en los costes de servicios públicos, pérdida de producción debido a tiempo de inactividad, corrosión, y productos degradados debido al aumento de suciedad.
- 20 Los depósitos de incrustaciones que se han identificado incluyen complejos de calcio (carbonato, oxalato, sulfato, silicatos), aluminio (silicatos, hidróxidos, fosfatos), bario, tales como sulfato de bario, hierro, tal como hidróxidos, y magnesio, tal como sulfatos o silicatos.
- 25 Un ejemplo de un proceso en donde el depósito de incrustaciones es un problema es la ósmosis inversa de agua para producir agua purificada. En el caso del agua que se va a tratar contiene cantidades de componentes de formación de incrustaciones, a su debido tiempo la membrana de ósmosis inversa se obstruye por las incrustaciones y se daña. De acuerdo con lo anterior, el equipo se tiene que retirar de la producción con el fin de retirar las incrustaciones. Esto tiene una influencia negativa en la economía del proceso.
- 30 El documento US 2011/0129409 describe un proceso para producir cloruro de sodio, que incluye una etapa de cristalización de congelamiento eutéctica de una solución salina que contiene por lo menos 150 g/l de cloruro de sodio.
- 35 Es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para tratar corrientes acuosas que contienen componentes que inducen incrustaciones o que forman incrustaciones, en los que el proceso de depósito de incrustaciones se reduce fuertemente o incluso se evita completamente. También el componente que forma incrustaciones se puede aislar en forma separada en su forma pura.
- 40 La presente invención se basa en el descubrimiento que el uso de una etapa de cristalización de congelamiento eutéctica en el tratamiento de dichas corrientes acuosas, o en la recuperación de compuestos cristalizables de dichas corrientes acuosas hace posible reducir o evitar el depósito de incrustaciones.
- 45 El proceso de la presente invención de acuerdo con lo anterior se dirige a un proceso para la recuperación o retiro de uno o más compuestos cristalizables de una solución acuosa que contiene, aparte de dichos compuestos cristalizables, uno o más materiales que inducen incrustaciones o forman incrustaciones orgánicas o inorgánicas que tienen una solubilidad menor en agua que dichos compuestos cristalizables, en donde dicho material que induce incrustaciones o forma incrustaciones se selecciona del grupo de sales, preferiblemente fosfatos, sulfatos o silicatos, óxidos e hidróxidos de calcio, bario, magnesio, aluminio y hierro, dicho proceso comprende someter dicha solución a una etapa de ósmosis inversa y el material retenido del mismo se somete a por lo menos una etapa de cristalización de congelamiento eutéctica con recuperación de hielo y dicho uno o más compuestos cristalizables en forma cristalina, reciclar por lo menos parte del licor madre formado en dicha etapa de cristalización eutéctica y someter dicho reciclaje a un tratamiento con cristales de semilla para dichos compuestos que inducen incrustaciones o forman incrustaciones, retirar por lo menos parte del material sólido obtenido en dicha etapa de tratamiento y reciclar el líquido acuoso de esta forma obtenido en la etapa eutéctica de cristalización de congelamiento o a la carga del mismo.
- 50 En la presente invención los componentes que inducen o forman incrustaciones se retiran eficientemente del sistema mediante tratamiento del licor madre en una forma adecuada, manteniendo por lo tanto la concentración de dichos componentes por debajo del nivel en el que se precipitan en el sistema.
- 55 Los compuestos que inducen incrustaciones o que forman incrustaciones se definen en su sentido más amplio como compuestos orgánicos o inorgánicos que tienen una solubilidad menor en agua que dicho compuesto cristalizables. Más en particular, dichos compuestos que inducen incrustaciones o forman incrustaciones son poco solubles, es decir tienen una solubilidad por debajo de 6,5 % en peso, más en particular por debajo de 1 % en peso. En general, dichos compuestos cristalizables tienen una solubilidad en agua de más de 10 % en peso.
- 60 Los compuestos que inducen incrustaciones o que forman incrustaciones son de manera general bases, ácidos o sales inorgánicas, tal como sales, óxidos e hidróxidos de calcio, bario, magnesio, aluminio y hierro. Más en particular dichos compuestos son fosfatos, sulfatos, silicatos, óxidos e hidróxidos de calcio, bario, magnesio, aluminio y hierro. También es posible que la sal sea una sal mezclada, tal como sulfato de magnesio-amonio.
- 65

Uno o más compuestos cristalizables que se recuperan o se retiran de la solución acuosa pueden ser casi cualquier compuesto, cristizable a partir de agua. Preferiblemente dichos compuestos son sales orgánicas o inorgánicas, ácidos o bases, tales como cloruro de sodio, ácido nítrico, soda, sulfato de magnesio, sulfato de sodio, ácido acético, bicarbonato de sodio y cloruro de bario.

También es posible que el compuesto cristizable y el compuesto que induce incrustaciones o que forma incrustaciones sean de valor comercial y se recuperen. Un ejemplo es la producción de soda y bicarbonato de sodio a partir de una mezcla de los mismos, en donde durante la cristalización de congelamiento eutéctica la soda se recupera y el bicarbonato de sodio se recupera de la corriente de reciclaje de licor madre.

La invención se basa en el descubrimiento sorprendente que en un sistema eutéctico de cristalización de congelamiento el segundo componente, es decir el así llamado compuesto que induce incrustaciones o que forma incrustaciones, está presente en el cristizador, en una condición meta estable, supersaturada. Debido a las características específicas de un sistema eutéctico de cristalización de congelamiento, dicho compuesto no se precipita en el cristizador, sino solo en la etapa de tratamiento con cristales de semilla en una etapa separada.

En una realización preferida, los componentes que forman incrustaciones se precipitan utilizando un lecho fluidizado de material de semilla (cristales). Sin embargo, también se pueden utilizar otras operaciones unitarias para precipitar dichos componentes, tal como un cristizador de tanque de agitación o un cristizador de circulación forzada.

La naturaleza de los cristales de semilla dependerá de los componentes que se van a retirar y, en general, serán iguales que el componente que se va a retirar. Sin embargo, también es posible utilizar otros cristales de semilla, dado que proporcionan una siembra eficiente para precipitación.

El precipitado producido se retira del licor madre, que se recicla. El precipitado se puede desechar, o en el caso es de suficiente valor comercial, utilizado como tal, opcionalmente después de tratamiento posterior.

En el caso que otros contaminantes estén presentes en el sistema que tiende a acumularse en el reciclaje de licor madre, se puede necesitar una corriente de purga pequeña, para mantener el nivel de aquellos otros contaminantes a un nivel aceptable.

El proceso de la invención se puede utilizar en diversas configuraciones. En una primera realización, el objetivo es retirar sales y/u otros compuestos contaminantes de agua, por ejemplo en la producción de agua pura de agua de mar o agua subterránea. En una realización adicional, los componentes disueltos pueden ser el producto destinado del proceso, agua o hielo es el producto menos importante. En una tercera realización, el proceso de la invención se puede utilizar para procesar una corriente lateral de otro proceso, tal como osmosis inversa, para superar los problemas que son inherentes a dicho otro proceso.

Una realización importante de la invención está en la producción de agua pura de agua subterránea o agua de mar mediante osmosis inversa (RO). Los procesos RO se limitan por la formación de incrustaciones en el sistema, cuando la concentración de los compuestos que forman incrustaciones aumenta en el reciclaje sobre la membrana, lo que resulta en un aumento en la presión de la membrana. Mediante el proceso de la invención, el problema de la presión de membrana aumenta y se evita sustancialmente la formación de incrustaciones. El material retenido se procesa a saber en un EFC en tres corrientes, a saber hielo puro, una corriente de sal (usualmente cloruro de sodio, opcionalmente en combinación con otras sales, o como producto de sal separado) y un licor madre que contiene los componentes que inducen o forman incrustaciones.

Otras posibles fuentes de soluciones acuosas que se tratan en el proceso de la invención son corrientes de aguas residuales de elaboración de papel, industria de minería o producción de gas y/o crudo.

La presente invención se basa entre otras cosas en el uso de una etapa eutéctica de cristalización de congelamiento. Este es un proceso bien conocido, por ejemplo descrito en la especificación de patente No. 7,127,913, cuyos contenidos se incorporan aquí mediante referencia.

La cristalización de congelamiento eutéctica es un proceso con base en la separación de los componentes en un punto de congelamiento eutéctico. La cristalización de congelamiento eutéctica se ha descrito en el documento EP-A 1,230,194 y en Chem.Eng.Proc. 37, (1998), pp 207- 213.

En cristalización de congelamiento en un punto de congelamiento eutéctico (Cristalización de congelamiento eutéctica; EFC) de una parte se obtiene el material cristalino, y de otra parte cristales de hielo.

Como se ha descrito en las referencias citadas, el EFC se basa en el principio de que una solución de sal en agua exhibe un punto de congelamiento eutéctico. En el diagrama de fase de agua sal, se puede observar que en un caso una mezcla de agua sal insaturada se enfría hasta el punto de congelamiento de la misma, los cristales de hielo se forman primero. Esto aumenta la concentración de sal en la solución y reduce la temperatura a lo largo de la línea de depresión del punto de congelamiento, hasta que la solución se satura. En esta composición se alcanza el punto de

5 congelamiento eutéctico. El retiro de calor adicional resulta en formación simultánea de los cristales de hielo y cristales de sal. En el caso que la solución se sature, primero la sal se cristalizará y la temperatura se reducirá a lo largo de la línea de solubilidad, hasta que se alcanza un punto de congelamiento eutéctico. Luego la formación simultánea de cristales de hielo y cristales de sal ocurre de nuevo en o cerca al punto eutéctico de la combinación específica de compuestos. En operación continua, el punto de operación por lo tanto se ubica cerca al punto eutéctico, independiente de la composición de carga.

10 Debido a la diferencia en la densidad y/o tamaño de partícula, los cristales de sal y el hielo se pueden recuperar en forma separada.

La invención ahora se describe en la siguiente figura y ejemplo no limitante.

Figura y ejemplo

15 En la figura se describe un proceso para la recuperación de cloruro de sodio de agua subterránea salada que contiene carbonato de calcio.

20 Se concentra el agua subterránea salina mediante osmosis inversa. El material retenido consiste de una solución que contiene 1% de cloruro de sodio y 200 ppm de carbonato de calcio. En un proceso continuo el material retenido se carga a 200 litros/hora en un cristalizador de refrigeración con paredes raspadas con un volumen de 200 litros. Dentro del cristalizador, se forma hielo y cloruro de sodio como un dihidrato cristalizado en la superficie de los intercambiadores de calor a -23°C. Los cristales se retiran del intercambiador de calor mediante raspado. Del cristalizador una suspensión que contiene cloruro de sodio y cristales de hielo se transfiere a un separador con un volumen de 150 litros. Sobre la parte superior del separador la suspensión de hielo se retira con un índice de flujo de 140 litros/hora y se filtra sobre un filtro de banda. El hielo se lava con 20% de agua y se funde para producir agua pura. El licor madre del filtro de banda se carga en un cristalizador de lecho flotante que contiene carbonato de calcio. El sobrenadante del cristalizador de lecho flotante se recicla en el cristalizador de pared raspada. Desde la parte inferior del separador se retira la suspensión de cristal de cloruro de sodio con un índice de flujo de 60 litros/hora y se filtra sobre un filtro de banda. Los cristales de cloruro de sodio se lavan con 1 volumen de torta de solución saturada de cloruro de sodio que produce cloruro de sodio puro. El licor madre del filtro de banda se carga en el cristalizador de lecho flotante. Del cristalizador de lecho flotante se obtiene una corriente pequeña de carbonato de calcio.

25

30

Reivindicaciones

- 5 1. Proceso para la recuperación o retiro de uno o más compuestos cristalizables de una solución acuosa que contiene, aparte de dichos compuestos cristalizables, uno o más materiales que inducen incrustaciones o forman incrustaciones orgánicas o inorgánicas que tienen una solubilidad menor en agua que dichos compuestos cristalizables, en donde dicho material que induce incrustaciones o forma incrustaciones se selecciona del grupo de sales, preferiblemente fosfatos, sulfatos o silicatos, óxidos e hidróxidos de calcio, bario, magnesio, aluminio y hierro, dicho proceso comprende someter dicha solución a una etapa de ósmosis inversa y el material retenido del mismo se somete a por lo menos una etapa eutéctica de cristalización de congelamiento con recuperación de hielo y dicho uno o más compuestos cristalizables en forma cristalina, reciclar por lo menos parte del licor madre formado en dicha etapa de cristalización eutéctica y someter dicho reciclaje a un tratamiento con cristales de semilla para dichos compuestos que inducen incrustaciones o forman incrustaciones, retirar por lo menos parte del material sólido obtenido en dicha etapa de tratamiento y reciclar el líquido acuoso de esta forma obtenido en la etapa eutéctica de cristalización de congelamiento o en la carga de los mismos.
- 10
- 15 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el licor madre se trata en un lecho fluidizado de cristales de semilla.
- 20 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el licor madre, después de tratamiento con los cristales de semilla se recicla en la carga para la etapa de ósmosis inversa.
- 25 4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la solución acuosa es una corriente de aguas residuales de elaboración de papel, industria de minería y/o producción de gas y crudo.
- 30 5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la solución acuosa es una corriente de carga para producir agua de agua de mar y el hielo producido se procesa adicionalmente para producir agua potable.
- 35 6. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-5, en donde la solubilidad en agua de dicho material que induce incrustaciones o forma incrustaciones es menor de 6,5 % en peso, preferiblemente menor de 1 % en peso.
7. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-6, en donde dicho compuesto cristalizable se selecciona del grupo de bases, ácidos y sales inorgánicas.
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde dicho compuesto cristalizable se selecciona del grupo de cloruro de sodio, ácido nítrico, soda, sulfato de magnesio, sulfato de sodio, ácido acético, bicarbonato de sodio y cloruro de bario.

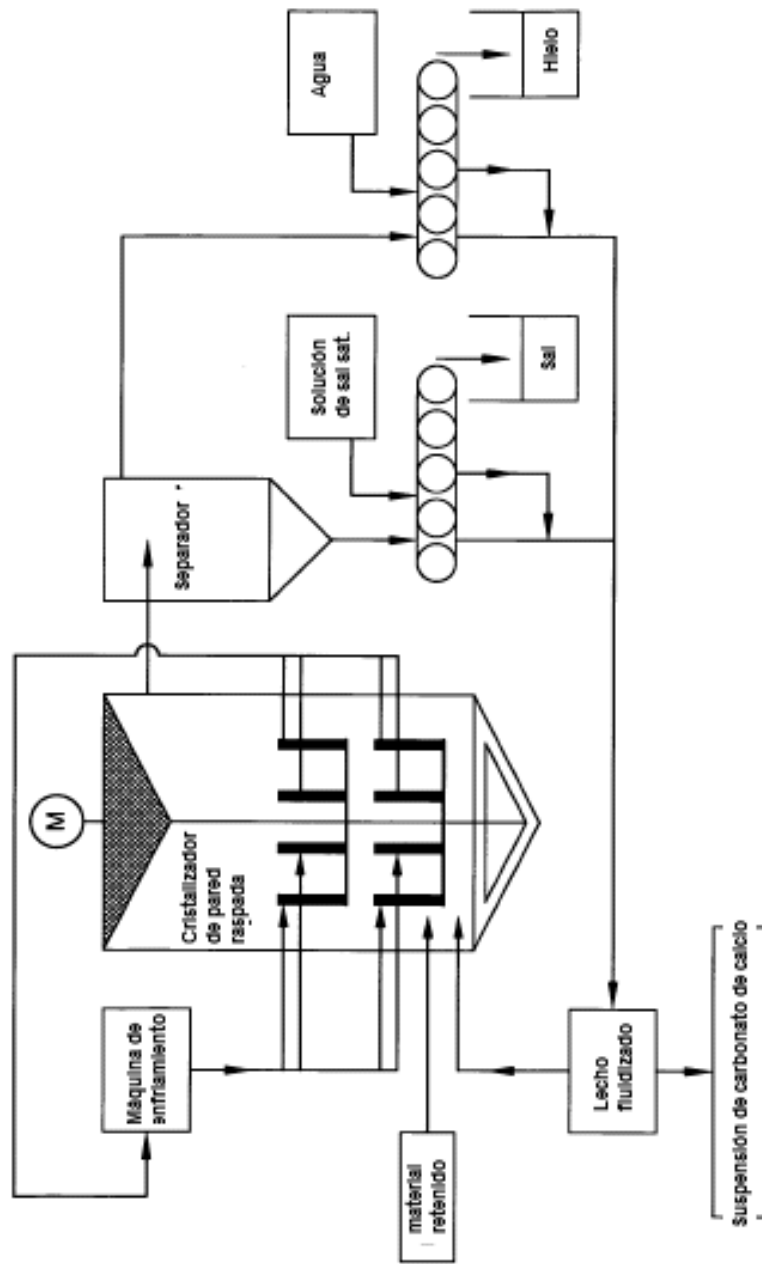


Figura 1